



**HAL**  
open science

# In situ synthesis of titanium dioxide by hydrolysis-condensation reactions in molten polypropylene matrix

Walid Bahloul

► **To cite this version:**

Walid Bahloul. In situ synthesis of titanium dioxide by hydrolysis-condensation reactions in molten polypropylene matrix. Other. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. English. NNT : 2010LYO10124 . tel-00809476

**HAL Id: tel-00809476**

**<https://theses.hal.science/tel-00809476>**

Submitted on 9 Apr 2013

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

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

**THESE**

**Présentée**

**Devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1**

**Pour l'obtention**

**du DIPLOME DE DOCTORAT**

**Spécialité « MATERIAUX INNOVANTS »**

**(Arrêté du 7 août 2006)**

**Présentée et soutenue publiquement le**

**20 juillet 2010**

**Par**

**Walid Bahloul**

Ingénieur Matériaux

---

**GENERATION *IN SITU* DE DIOXYDE DE  
TITANE PAR REACTIONS D'HYDROLYSE-  
CONDENSATIONS DANS UNE MATRICE  
POLYMERE FONDU**

---

Directeur de thèse : M. Philippe Cassagnau

Co-directeur : Mme. Véronique Bounor-Legaré

JURY :

Mmes.	J. BRENDLE	Professeur à l'Université de Mulhouse
	D. TABUANI	Docteur, Proplast, Italie
	V. BOUNOR-LEGARE	Chargée de recherche au CNRS
M.	B. VERGNES	Maître de Recherche à l'Ecole des Mines, Paris
	J.J. ROBIN	Professeur à l'Université de Montpellier
	P. CASSAGNAU	Professeur à l'Université Lyon 1
	G. CAMINO	Professeur à Polytechnique de Turin, Italie

## UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

### **Président de l'Université**

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

### **M. le Professeur L. Collet**

M. le Professeur J-F. Mornex

M. le Professeur G. Annat

M. le Professeur D. Simon

M. G. Gay

## ***COMPOSANTES SANTE***

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine Lyon Sud – Charles Mérieux

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation

Département de Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Directeur : M. le Professeur P. Farge

## ***COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE***

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

Département Sciences de la Terre

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire de Lyon

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Institut de Science Financière et d'Assurance

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Directeur : M. le Professeur C. Gautier

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Directeur : M. N. Siauve

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Directeur : Mme S. Fleck

Directeur : M. le Professeur P. Hantzpergue

Directeur : M. C. Collignon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Directeur : M. le Professeur J. Lieto

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Directeur : M R. Bernard

*Je dédie cette thèse*

*A mes parents **Ridha et Hassiba**  
A ma fiancée **Hend***

*Pour leur soutien, leurs conseils et leur encouragement.  
Qu'ils trouvent dans ces mots l'expression de ma profonde gratitude ainsi  
que ma sincère reconnaissance pour leur sacrifice et l'amour qu'ils me  
portent*

*A mes frères **Warden, Mohamed, Bilel et Sabeur**  
Pour leur soutien. Qu'ils trouvent ici toute l'estime que j'éprouve pour eux  
et le souhait de bonheur et de prospérité.  
A toute ma grande famille et à mes amis qui me sont chers.*

*Du fond du cœur Merci*

*Walid Bahloul*

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire des matériaux polymères et biomatériaux (UMR N°5223) de l'Université Claude Bernard Lyon 1 et dans le cadre du projet européen MULTIHYBRIDS. A ce titre, je remercie vivement le coordinateur de ce projet Professeur Giovanni Camino et l'animatrice Docteur Daniela Tabuani pour toutes les réunions auxquelles j'ai pu participer.*

*Je tiens à remercier Mr Jean-Jacques Robin, Professeur à l'Université de Montpellier, et Mme Jocelyne Brendlé, Professeur à l'Université de Mulhouse, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour leurs appréciations.*

*Maintenant, c'est avec un grand plaisir que je réserve ces quelques lignes en signe de gratitude et de reconnaissance à tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce projet.*

*Je remercie tout d'abord Monsieur le professeur Philippe Cassagnau pour m'avoir confié ce projet de thèse et m'avoir encadré durant ces trois merveilleuses années.*

*Il a su avec une bonne humeur toujours présente et une ouverture d'esprit me guider pour faire avancer ce projet dans les meilleures conditions. Je le remercie aussi pour l'aide et la gentillesse dont il a fait preuve depuis mon arrivée en France.*

*Je remercie chaleureusement Véronique Bounor-Legaré pour le soutien scientifique et humain qu'elle m'a apporté depuis mon arrivée au labo, jusqu'à l'aboutissement de ce travail.*

*Philippe, Véro, 'il n'y a pas des mots qui peuvent exprimer mes sentiments envers vous deux, Du fond du cœur Merci'.*

*Je remercie spécialement Flavien Melis pour sa patience, sa gentillesse, sympathie et son ouverture d'esprit.*

*Je tiens à remercier Mr Bruno Vergnes pour son aide et sa coopération pour la partie modélisation et optimisation du procédé d'extrusion.*

*Enfin je voudrais remercier tous les étudiants et les permanents présents durant mes quatre merveilleuses années au LMFB merci à tous, merci à Nadia, Lama, Hassan, Fabien, Benois, Roland, Nizar, Ahmed, Sadok, Florence, El Mouldi, fabrice, Carole, Guillaume, Frank, Emmanuel, Elsi, Milène, Elise, Perrine, Pierre, Grégory, ... et tous les autres.*

# **SOMMAIRE GENERAL**

Sommaire général .....	1
Abréviation et notation .....	5
Introduction générale .....	8
I. Chapitre I Etude bibliographique.....	11
I.1 Introduction.....	13
I.2 Le procédé Sol-Gel : Généralités .....	13
I.2.1 Introduction.....	13
I.2.2 Les réactions d'hydrolyse et de condensation .....	14
a. Réaction d'hydrolyse.....	14
b. Réaction de condensation.....	15
I.2.3 Effet de la nature et comportement du précurseur métallique .....	16
I.2.4 Influence du pH.....	18
I.2.5 Effet du rapport h .....	19
I.2.6 Effet du solvant .....	20
I.2.7 Conclusion .....	21
I.3 Synthèse du TiO <sub>2</sub> cristallin via le procédé sol-gel .....	21
I.4 Elaboration de matériaux nanocomposites Polymère/TiO <sub>2</sub> par voie sol-gel .....	25
I.4.1 Voie solvant .....	25
I.4.2 Voie fondue.....	30
I.4.3 Conclusion .....	34
I.5 Propriétés et applications des nanocomposites polymère/TiO <sub>2</sub> .....	34
I.6 Conclusion .....	37
Référence .....	39
II. Chapitre II .....	42
Partie Expérimentale.....	42
II.1 Caractéristiques des produits utilisés .....	43
II.1.1 Le milieu modèle .....	43
II.1.2 La matrice polymère (le polypropylène).....	43
II.1.3 Le précurseur de charge (tétra-n-butoxyde de titane) .....	45
II.1.4 Le dioxyde de titane.....	46
II.2 Techniques utilisées .....	47
II.2.1 Transformation à l'état fondu .....	47
a. Extrudeuse bi-vis.....	47
b. Préparation des nanocomposites polymères PP/TiO <sub>2</sub> .....	47
II.2.2 Techniques de caractérisation .....	49
II.2.2.1 Caractérisation de la morphologie .....	49
a. Microscope électronique à balayage (MEB) .....	49
b. Microscope électronique en transmission (MET) .....	49
II.2.2.2 Diffraction des rayons X aux grands angles .....	50
II.2.2.3 Diffusion des rayons X aux petits angles .....	51
a. Dispositif expérimental .....	52
b. Interprétation des courbes de diffusion .....	52
II.2.2.4 Infra Rouge – Transformée de Fourier (FT-IR) .....	53
II.2.2.5 Spectroscopie Raman .....	53
II.2.2.6 Analyse XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy) .....	54



II.2.2.7	Etude rhéologique et mesures viscoélastiques.....	54
II.2.3	Couplage ATG-GC-MS .....	56
II.2.4	Logiciel de simulation : Ludovic® .....	57
	Référence .....	59
III.	CHAPITRE III Hydrolysis-Condensation reactions of Titanium n-butoxide in Squalane and Molten Polymer Media .....	60
III.1	Introduction.....	63
III.2	Experimental section.....	64
a.	Materials.....	64
b.	Characterization techniques .....	65
c.	Synthesis conditions in the melt.....	65
III.3	Results and discussion .....	67
III.3.1	Hydrolysis-condensation reactions in model squalane medium .....	67
a.	Hydrolysis reaction kinetics .....	67
b.	Sol-gel transition .....	73
III.3.2	Hydrolysis-condensation reactions in molten media .....	76
III.4	Conclusion .....	78
	References.....	80
IV.	CHAPITRE IV Structural characterization and antibacterial activity of PP/TiO <sub>2</sub> nanocomposites prepared via hydrolysis-condensation reactions of titanium n-butoxide .....	84
IV.1	Introduction.....	87
IV.2	Experimental part.....	88
IV.2.1	Materials.....	88
IV.2.2	Nanocomposite processing.....	89
IV.2.3	Hydrolysis-condensation conversion .....	90
IV.2.4	Morphology and structure .....	90
IV.2.5	Antibacterial properties .....	91
IV.3	Result and discussion.....	92
IV.3.1	Synthesis of PP/TiO <sub>2</sub> nanocomposites .....	92
IV.3.2	Structural study .....	95
IV.3.3	Antibacterial properties .....	103
IV.4	Conclusion .....	105
	Reference .....	106
V.	CHAPITRE V Morphology and Viscoelasticity of PP/TiO <sub>2</sub> nanocomposites Prepared by <i>In Situ</i> Sol-Gel method.....	110
V.1	Introduction.....	113
V.2	Experimental part.....	115
a.	Materials.....	115
b.	Nanocomposite preparation.....	115
c.	Characterization techniques .....	116
V.3	Results and discussion .....	117
a.	Morphology .....	117
b.	Linear viscoelasticity.....	122
c.	Non linear viscoelasticity (Strain dependence).....	128
V.4	Conclusion .....	132
	Reference .....	133

VI. CHAPITRE VI Reactive Extrusion Processing of Polypropylene/TiO <sub>2</sub> nanocomposites by <i>in situ</i> Synthesis of the nanofillers: Experimental and Modelling.....	136
VI.1 Introduction.....	139
VI.2 Experimental part.....	140
a. Materials.....	140
b. Extrusion conditions and characterisation techniques .....	140
c. Chemistry and kinetics of hydrolysis condensation reactions .....	142
VI.3 Modelling.....	145
VI.4 Result and discussion.....	147
VI.4.1 Influence of feed rate.....	150
VI.4.2 Influence of screw speed .....	152
VI.4.3 Influence of precursor amount .....	155
VI.5 Conclusion .....	159
References.....	161
Conclusion générale.....	164

## ABREVIATION ET NOTATION

AA	Acide acrylique
ATG	Analyse thermo-gravimétrique
CVD	Chemical vapor deposition
DMAc	N,N-diméthylacétamide
DMF	Diméthylformamide
DMF	Diméthylformamide
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Analyse calorimétrique différentielle
E. coli	Echerichia coli
EN	Electronégativité du métal
EVA	Copolymère éthylène acétate de vinyle
FTIR	Infra Rouge à Transformée de Fourier
$G'(\omega)$	Module élastique
$G''(\omega)$	Module visqueux
$M(OR)_n$	Alcoxyde métallique
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
N	Nombre de coordination
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidinone
OLEA	Acide carboxylique
OR	Groupements alcoxy
PA	Polyamide
PCL	poly- $\epsilon$ -caprolactone
PDMS	Polydiméthoxysilane
PEG600	Polyéthylène glycol
PLA	Poly lactide
POES	Polyéthoxysiloxane
PP	Polypropylène
PVD	Physical vapor deposition
PVK	Poly(N-vinylcarbazole)
S aureus	Staphylococcus aures
SAXS	Small-Angle X-ray Scattering
TBT	Tétra-n-butoxyde de titane
Tc	Température de cristallisation
TEOA	Triéthanolamine
TEOS	Tétraéthoxysilane
TET	Tétraéthoxyde de titane

THF	Tétrahydrofurane
Ti(OEt) <sub>4</sub>	Tétraéthoxyde de titane
Ti(TEOA) <sub>2</sub>	Triéthanolamine de titane
TiO <sub>2</sub>	Dioxyde de titane
TIPO	Tétraisopropoxyde de titane
T <sub>m</sub>	Température de fusion
TMA	Triméthylamine
TMOS	Tétraméthoxysilane
TMPTA	Triméthylolpropyltriacrylate
TPOS	Tétrapropoxysilane
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
ZrO <sub>2</sub>	Oxyde de zirconium
$\delta(M)$	Charge partielle



## INTRODUCTION GENERALE

Les nanomatériaux sont l'un des domaines de développements scientifiques et technologiques les plus prometteurs du XXI<sup>e</sup> siècle. Les synthèses dites de « Chimie Intégrative » permettent aujourd'hui l'élaboration de matériaux et de systèmes complexes sur mesure, pour lesquels propriétés et fonctions de ces matériaux sont ajustables sur plusieurs échelles de taille, allant du nanomètre au centimètre. Les propriétés physiques d'un matériau changent considérablement lorsqu'on passe de l'état massif à l'état nanométrique et les caractéristiques inédites des nanomatériaux permettent des innovations dans divers domaines. En effet, un nanomatériau se définit de la façon suivante : il est constitué de nanoparticules dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm et présente des propriétés spécifiques de la taille nanométrique.

Ces approches dans lesquelles chimie et procédé (« bottom-up » et « top-down ») sont fortement couplés permettent non seulement un meilleur contrôle sur le choix, le nombre et la combinaison de fonctions, mais aussi d'ouvrir l'éventail des fonctionnalités accessibles en mariant des matériaux minéraux, céramiques et métaux avec des molécules ou des polymères.

Dans le domaine des matériaux polymères nanostructurés, les principaux avantages de l'élaboration de nanocomposites résident dans les propriétés nouvelles, qu'ils peuvent apporter en mécanique, thermique, optique, résistance chimique et conductivité électrique. Ces propriétés dépendent de la nature et des propriétés intrinsèques des constituants, la taille et la distribution de tailles des particules ainsi que de la nature de l'interface matrice-renfort et des interactions qui y sont mises en jeu.

Généralement, la majorité des modes de préparation des matériaux polymères nanocomposites fait appel à un procédé d'extrusion par dispersion de la charge dans le polymère fondu. Parmi les polymères généralement les plus utilisés pour ce genre de synthèse, les polyoléfines occupent une place de choix dans le domaine des polymères nanocomposites, en raison à la fois de leur faible coût, de la facilité de mise en œuvre, de leur nature très diversifiée et de leurs applications nombreuses.

Les inconvénients résident dans la difficulté du contrôle de la dispersion des nanocharges, en raison de leur incompatibilité naturelle avec les polymères. En effet, en raison de la faible compatibilité entre les nanoparticules (hydrophiles) avec par exemple une matrice polypropylène (hydrophobe), l'agglomération des particules est un phénomène inévitable lors de l'élaboration de ces matériaux composites. Par conséquent, l'utilisation d'un comptabilisant qui augmente l'affinité entre les deux

composés est nécessaire pour avoir une bonne dispersion des charges dans la matrice. Dans ce cadre, beaucoup de travaux ont été menés dans le domaine de dispersion de silice et d'argiles.

Pour éviter ce problème, une solution élégante consiste à créer la charge *in situ* pendant l'extrusion par un procédé type sol-gel. En effet, depuis quelques années, les recherches sur la génération *in situ* de charges inorganiques dans des matrices polymères se sont multipliées. Cette méthode consiste à élaborer le matériau nanocomposite en une seule étape au cours de la mise en œuvre. La charge est synthétisée à partir d'un précurseur de type alkoxyde métallique au sein de la matrice fondue. Les particules se forment au cours d'un processus de réactions d'hydrolyse-condensations. Ces réactions constituent le processus de base du procédé « sol-gel » de synthèse des oxydes métalliques ou silice. En outre, le contrôle des réactions d'hydrolyse-condensations permet d'orienter la polymérisation inorganique et d'optimiser les caractéristiques des matériaux en fonction de l'application envisagée (matériaux nanocomposites à propriétés spécifiques).

L'objectif de nos travaux de recherche est l'élaboration de nanocomposites polymères à partir de la synthèse *in situ* de dioxyde de titane dans un procédé d'extrusion réactive.

Ces travaux de recherche ont été menés dans le cadre du projet européen MULTIHYBRIDS (Innovative sensor-based processing technology of nanostructured multifunctional hybrids and composites, Priority 3: 3.4.4.1 'MULTIFUNCTIONAL MATERIAL-BASED FACTORY OF THE FUTURE'). Ce projet financé par l'Europe comporte vingt deux partenaires dont treize industriels et neuf laboratoires de recherche (coordinateurs; Giovani Camino et Daniela Tabuani). Plus globalement, l'objectif de ce projet était de développer une technologie innovante de transformation pour la préparation de nouveaux nanocomposites polymères multifonctionnels, l'instrumentation et le contrôle du procédé de mise en œuvre et la caractérisation de ces matériaux multifonctionnels. Par ailleurs, pour élargir le spectre des applications des matériaux nanocomposites polymères, ce projet avait également pour but d'évaluer les nombreuses potentialités de ces nanocomposites dans diverses applications pour les propriétés suivantes : mécaniques, thermiques, anti-feu, antibactérienne, barrière, etc.... A travers ces différentes problématiques, notre travail s'est donc focalisé sur la génération *in situ* de dioxyde de titane dans une matrice polypropylène fondu. A partir de travaux antérieurs menés au laboratoire sur cette thématique (Thèse de P. Theil-Van Nieuwenhuyse, V. Barlier, E. Rondeau, B. Mougin), cette méthode a montré en effet sa potentialité pour contrôler la taille et la structuration de nanoparticules inorganiques.

Ce document est composé de six chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique portant sur deux axes principaux. Le premier axe concerne une étude descriptive des différentes techniques d'élaboration des matériaux polymères

nanocomposites, cette étude est focalisée sur la voie *in situ* par le procédé sol-gel. Un deuxième axe s'intéresse au dioxyde de titane en général en développant brièvement les différentes propriétés, structures et l'effet de cette charge dans les matériaux polymères nanocomposites avec une illustration des propriétés antibactériennes.

Le deuxième chapitre présente les protocoles expérimentaux, les produits utilisés ainsi que toutes les techniques expérimentales utilisées afin de réaliser et de caractériser les nanocomposites PP/TiO<sub>2</sub>.

Le troisième, quatrième, cinquième et sixième chapitres constituent le corps de la thèse et synthétisent les résultats expérimentaux obtenus au cours de ces travaux. Ces quatre chapitres sont présentés sous forme de publications en anglais.

Plus précisément, le troisième chapitre, aborde l'étude de la cinétique des réactions d'hydrolyse-condensations dans un milieu modèle (squalane). Ce chapitre a pour objectif de comprendre et de simuler la transformation du précurseur du dioxyde de titane (le tétra-n-butoxyde de titane) dans la matrice polypropylène au cours du procédé d'extrusion.

Dans le quatrième chapitre nous étudierons l'influence du procédé de mise en œuvre sur l'état d'avancement des réactions d'hydrolyse-condensations du précurseur de dioxyde de titane et les propriétés morphologiques et structurales des matériaux PP/TiO<sub>2</sub> générés *in situ* en milieu polypropylène fondu. Les propriétés antibactériennes de ces matériaux nanocomposites sont également présentées dans ce chapitre.

Le cinquième chapitre porte sur la caractérisation de la morphologie et des propriétés viscoélastiques des matériaux polymères nanocomposites PP/TiO<sub>2</sub> générés *in situ*. La morphologie a été analysée par les techniques SAXS et MET.

Le sixième chapitre portera sur la modélisation du procédé sol-gel en extrusion réactive. Cette modélisation est principalement focalisée sur l'influence des paramètres du procédé (débit, vitesse de rotation des vis et pourcentage du précurseur injecté) sur le taux de conversion du précurseur final à la sortie de la filière de l'extrudeuse.

Nous conclurons enfin ce mémoire de thèse en soulignant notre principale contribution dans le domaine des nanocomposites polymère élaborés par la synthèse *in situ* de la phase inorganique. De ce bilan nous dégagerons également les perspectives de recherche futures qui en découlent.





# CHAPITRE I

# ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## I.1 Introduction

L'élaboration de nanocomposites à matrice polymère est souvent réalisée en dispersant les charges dans une matrice par voie solvant [1,2] ou par dispersion par voie fondu [3,4,5]. Généralement, la difficulté majeure à contourner pour obtenir un nanocomposite réside dans la destruction des agglomérats afin d'atteindre l'échelle nanométrique. Pour éviter ces problèmes, une solution élégante consiste à créer la nanocharge *in situ* pendant l'extrusion [6,7,8] par un procédé de type sol-gel.

Notre étude bibliographique est donc focalisée dans un premier temps sur les réactions chimiques impliquées dans la synthèse de charges inorganiques par le procédé sol-gel et l'influence de certains paramètres (pH, nature de précurseur, solvant...) sur la structure de ces charges et plus particulièrement du TiO<sub>2</sub>. Puis nous détaillerons l'élaboration des matériaux nanocomposites polymère/TiO<sub>2</sub> obtenus par la voie sol-gel dans deux milieux différents: le milieu solvant et le milieu polymère fondu ainsi que certaines propriétés et applications des matériaux nanocomposites polymère/TiO<sub>2</sub> en particulier dans le domaine de l'antibactérien.

## I.2 Le procédé Sol-Gel : Généralités

### I.2.1 Introduction

Dans des conditions de synthèse dites 'chimie douce', le procédé sol-gel est un procédé d'élaboration de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux ou matériaux nanocomposites.

Ce procédé consiste à gélifier une solution de précurseur organométallique ou d'alkoxysilane et de créer progressivement un réseau tridimensionnel d'oxyde par des étapes d'hydrolyse-condensations du précurseur. On obtient ainsi des espèces de plus en plus condensées qui forment un gel pouvant être rigide (gel de silice, dioxyde de titane, oxyde de zirconium...).

L'intérêt particulier du procédé sol-gel est la possibilité de suivre la formation du matériau depuis le mélange des molécules de précurseurs jusqu'au réseau inorganique. La maîtrise et la compréhension des réactions chimiques et des interactions mises en jeu permettent le contrôle de la structure et de la morphologie du matériau final.

Nous détaillons dans le paragraphe suivant les réactions chimiques impliquées dans la synthèse de charges inorganiques par procédé sol-gel.

### I.2.2 Les réactions d'hydrolyse et de condensation

L'élaboration de réseaux d'oxyde, par procédé sol-gel, se déroule généralement via des réactions de polymérisation inorganique en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques:  $M(OR)_n$  où M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple : Si, Ti, Zr, Al, Sn...) et R un groupement alkyl  $C_nH_{2n+1}$  (de type méthyle  $CH_3$ , éthylyle  $C_2H_5$ , etc.). Les réactions chimiques à la base du procédé s'amorcent lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : Le groupement (OR) étant électronégatif, le métal sera sujet à des attaques nucléophiles. Les alcoxydes métalliques réagissent facilement avec l'eau pour former des hydroxydes. Le mécanisme réactionnel s'écrit de la façon suivante :



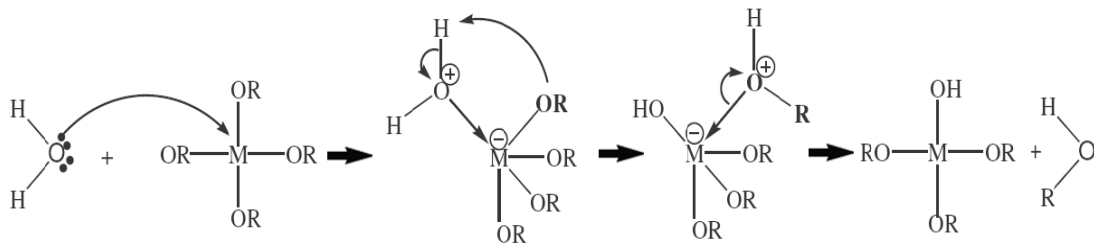
Cependant, la formation d'un réseau d'oxyde métallique est beaucoup plus complexe. En effet, deux processus sont impliqués: l'hydrolyse et la condensation.

L'hydrolyse des groupements alcoxydes intervient alors, suivie par la condensation des produits hydrolysés, qui conduit au phénomène de gélification.

#### a. Réaction d'hydrolyse



L'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile, qui peut se répéter sur tous les groupements -OR du précurseur. Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH. Il s'agit de la conversion de fonctions alcoxyde en fonctions hydroxyle. Le mécanisme de la réaction d'hydrolyse est divisé en trois étapes (**figure I.1**) [9]:



**Figure I.1.** Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$

- Addition nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique chargé positivement.
- Etat de transition dans lequel le degré de coordination du métal a augmenté d'une unité.

- Le proton de la molécule d'eau est transféré sur l'atome d'oxygène d'un groupement (OR) chargé négativement. Dans cet état de transition, le groupe partant sera celui portant la plus grande charge positive. La solution ainsi obtenue est appelée sol.

La distribution des charges régit la thermodynamique de cette réaction qui sera fortement favorisée lorsque :

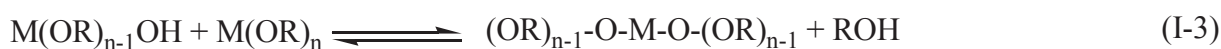
- le caractère nucléophile de la molécule entrante et le caractère électrophile de l'atome métallique sont forts :  $\delta(O) \ll 0$  et  $\delta(M) \gg 0$

- le caractère nucléofuge de la molécule partante est fort :  $\delta(ROH) \gg 0$

### b. Réaction de condensation

La réaction de condensation est également un mécanisme complexe qui a lieu dès que des groupements hydroxyles sont formés. On doit considérer, lors de la condensation, deux mécanismes compétitifs : l'alcoxolation, l'oxolation.

L'alcoxolation (Eq I-3) est une réaction dans laquelle une molécule d'alcool est éliminée lors de la condensation. Il en résulte la formation de ponts « oxo » entre deux atomes métalliques (liaison M-O-M).



L'oxolation (Eq I-4) suit le même mécanisme que l'alcoxolation et correspond à une condensation entre deux groupements hydroxyles (M-OH). On aura donc élimination d'une molécule d'eau : condensation par déshydratation.



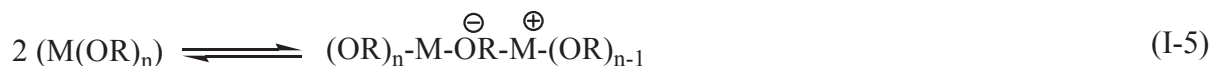
On peut considérer alors que la condensation est également une réaction de substitution nucléophile. La thermodynamique de cette substitution nucléophile est régie par les distributions de charge. La réaction est fortement favorisée si le caractère électrophile du métal et le caractère nucléophile du groupe entrant sont forts :  $\delta(O) \ll 0$  et  $\delta(M) \gg 0$ .

En effet, la réaction de condensation conduit à la formation de ponts métaloxydes (-M-O-M-) qui constituent l'unité de base du polymère inorganique.

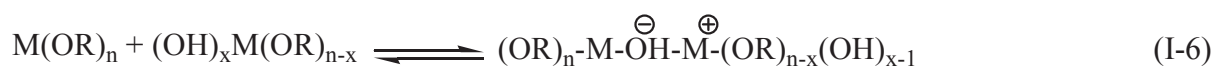
Dans le cas où la coordination du métal n'est pas satisfaite sous sa forme alcoxyde (N-z différent de 0) et que l'encombrement stérique dû aux ligands le permet, un pont M-OX-M peut

être formé. Il s'agit de condensation ou de polymérisation par coordination. Là aussi, deux mécanismes entrent en concurrence : l'alcoolation ( $X=R$ ) et l'olation ( $X=H$ ).

Il s'agit d'une simple addition nucléophile entre un groupement OR (alcoolation) sur un centre métallique chargé positivement.



ou OH (olation) chargé négativement et un centre métallique chargé positivement.



Les cinq réactions (l'hydrolyse, l'alcoxolation, l'oxolation, l'alcoolation et l'olation) jouent un rôle déterminant sur la structure et la morphologie de l'oxyde métallique final. En plus ces réactions dépendent généralement de certains paramètres de type interne (nature de l'alcoxyde, des groupements R et de sa structure) et d'autres paramètres de type externe (température, concentration, type de solvant, rapport eau/alcoxyde, pH...).

### *1.2.3 Effet de la nature et comportement du précurseur métallique*

Lors des réactions d'hydrolyse-condensation nous avons mentionné l'influence du caractère électrophile du précurseur sur ces réactions. Les métaux de transitions (titanium, zirconium ...) sont moins électronégatifs que le silicium, mais ils présentent un caractère plus électrophile que les précurseurs de silicium du fait de l'insaturation de coordinence (tableau I.1). En conséquence les alcoxydes des métaux de transitions réagissent violemment et de manière très exothermique avec l'eau. L'hydrolyse des alcoxydes de titane par exemple sera plus facile que ceux dérivant du silicium. Le **tableau I.1** ci-dessous nous montre la forte différence entre le titane et la silicium pour ce qui est de la charge partielle portée par l'atome métallique [10].

**Tableau I.1.** Caractéristiques physiques des atomes métalliques (différence : titane – silicium)  $\delta(M)$  : charge partielle,  $E_N$  : électronégativité du métal et  $N$  : nombre de coordination maximum de métaux.

Atome	Ti	Si
$\delta(M)$	+ 0,63	+ 0,32
$E_N$	1,32	1,74
$N$	6	4

Ainsi, la vitesse de l'attaque nucléophile pour un alcoxyde de titane est bien plus élevée que celle de l'alcoxyde de silicium équivalent (la constante de vitesse d'hydrolyse à pH =7 est de  $5 \cdot 10^{-9} \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  et de  $10^{-3} \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ).

Une autre particularité des alcoxydes de titane est qu'ils peuvent augmenter leurs degrés de coordination lors de l'hydrolyse. On peut s'attendre à ce que le taux d'hydrolyse soit plus élevé qu'avec des alcoxydes de silicium dont le degré de coordination maximum est satisfait. Le fait que dans les alcoxydes de titane, le degré de coordination maximal ne soit pas atteint va permettre aux orbitales  $d$  vacantes de pouvoir accepter un doublet électronique (de l'oxygène). Par conséquent, lorsqu'un alcoxyde se trouve dans un solvant non polaire, il va pouvoir augmenter son degré de coordination par la formation de ponts alcoxy. Il en résulte alors la formation d'oligomères plus ou moins condensés. Les alcoxydes de titane comportant des groupements alkyles primaires sont des trimères, car l'atome de titane opte pour une coordinence de six, alors que ceux comportant des groupes alkyl secondaires ou tertiaires seront des monomères se trouvant dans un environnement tétraédrique. Il en résulte des différences de réactivité en fonction des différentes structures (ramification de l'alcoxyde).

On considère pourtant que les alcoxydes de titane sont des précurseurs dont l'hydrolyse et la condensation peuvent être contrôlées aisément en jouant sur le rapport  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{alcoxyde}]$  ainsi que sur la concentration des réactifs. De plus la nature du groupe alkyle est importante puisqu'un groupe alkyle plus encombré ralentit l'hydrolyse et la cinétique de diffusion, ce qui a pour effet de produire par condensation des polymères plus petits (**Tableau I.2**).

**Tableau I. 2.** Distribution de charges sur les alcoxydes de titane [10]

R	$\Delta(\text{Ti})$	$\delta(\text{OR})$	$\delta(\text{H})$
$\text{CH}_3$	+0,66	-0,16	+0,12
$\text{C}_2\text{H}_5$	+0,63	-0,16	+0,10
n- $\text{C}_4\text{H}_9$	+0,61	-0,15	+0,09
n- $\text{C}_6\text{H}_{13}$	+0,60	-0,15	+0,08
n- $\text{C}_9\text{H}_{19}$	+0,59	-0,15	+0,07

Le fait que la charge partielle de l'atome de titane diminue en fonction de la longueur de la chaîne alkyle, le rend moins sensible à l'hydrolyse. De plus, la charge partielle portée par le proton de l'hydroxyle formé diminue, ce qui aura pour effet de diminuer son acidité et donc sa labilité.

#### *1.2.4 Influence du pH*

Un pH acide catalyse l'hydrolyse alors qu'un pH basique catalyse la condensation. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymère. Sous catalyse acide le gel formé est appelé « gel polymérique » on obtient après gélification une structure ouverte. En effet, le proton de l'acide a un rôle catalytique [11], l'acte élémentaire est une attaque nucléophile de l'atome d'oxygène. Le groupe alcoxyde, portant une charge partielle négative, est facilement protoné. La densité électronique du centre métallique est diminuée ce qui le rend encore plus électrophile et la protonation augmente le caractère nucléofuge du groupe partant. La réactivité du précurseur vis-à-vis de l'hydrolyse diminue au fur et à mesure qu'il est hydrolysé. L'étape de condensation bien que lente cinétiquement, commence donc rapidement à former des chaînes qui finissent par réticuler et former le réseau. Le processus conduit ainsi à la formation d'un gel.

Par contre, un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. En effet, la réaction d'hydrolyse est favorisée par l'attaque nucléophile  $SN_2$  de l'atome du métal M par l'anion  $OH^-$ . Cet anion est issu directement de l'ionisation de l'eau par la base utilisée. L'attaque du noyau métallique par l'anion est rendue plus facile au fur et à mesure que l'hydrolyse s'effectue. Dans ce cas, on obtient une morphologie avec des particules sphériques ou bloc massique mais fragile et opaque [12] et la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters).

Selon la vitesse des deux réactions d'hydrolyse et de condensation, on obtient les structures chimiques suivantes (**tableau I.3**) [13].



**Tableau I.3.** Produits obtenus selon les vitesses relatives d'hydrolyse et de condensation

Vitesse d'hydrolyse	Vitesse de condensation	M-O-M
Lente	Lente	Suspension colloïdale/sol
Lente	Rapide	Précipitation contrôlée
Rapide	Lente	Gel polymère
Rapide	Rapide	Gel colloïdale

### 1.2.5 Effet du rapport $h$

Le principal paramètre externe agissant sur les réactions d'hydrolyse-condensations est le rapport  $h$  qui est défini par :

$$h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{alcoxyde}] \quad (\text{I-7})$$

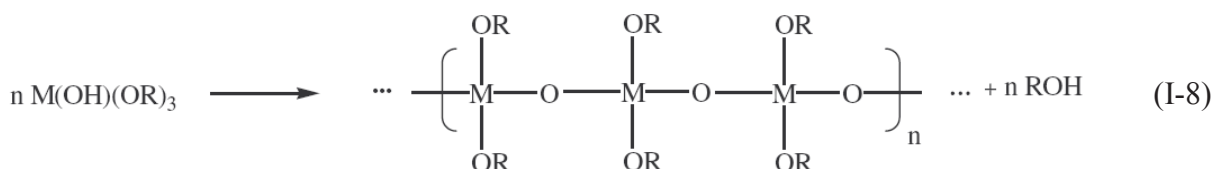
On observe trois principaux domaines :

- $h < 1$

Dans ce domaine, la condensation est principalement gouvernée par les réactions d'alcoolation et d'alcoxolation. La fonctionnalité du précurseur envers l'alcoxolation est toujours inférieure à un, alors que pour l'alcoolation la fonctionnalité peut aller jusqu'à la valeur  $(z-1)$ , soit trois molécules d'eau pour un métal tétravalent. Dans ces conditions, il est rare d'obtenir un réseau infini. Aucune gélification ni précipitation ne peuvent se produire tant que l'hydrolyse reste précisément contrôlée, c'est à dire qu'il n'y a pas d'excès local d'eau.

- $1 < h < z$

Dans ce domaine, ce sont les mécanismes d'oxolation et d'alcoxolation qui sont en concurrence. Dans ces conditions, les chaînes de polymères s'accordent avec le modèle linéaire simplifié ci dessous :



Il est ainsi possible d'obtenir un réseau moyennement réticulé. Avec une hydrolyse plus poussée, la charge partielle des groupements alcoxy OR devient de plus en plus positive.

Le transfert du proton peut dans ce cas devenir l'étape limitante. L'hydrolyse ne peut alors être totale même lorsque  $h = 4$ . Cette prédiction est en accord avec l'expérimentation qui montre la difficulté à faire réagir le quatrième groupe alcoxyde par hydrolyse ou alcoxylation [14]. C'est pourquoi la condensation par oxolation devient très compétitive quand le nombre maximal de coordination  $N$  du centre métallique est satisfait (tétraméthoxysilane (TMOS), tétraéthoxysilane (TEOS)...).

Cependant, dans le cas des métaux de transition l'ololation peut agir préférentiellement car les conditions de charges requises ( $\delta(\text{OH}) \ll 0$ ,  $\delta(\text{M}) \gg 0$  et  $N-z \gg 0$ ) sont remplies. La formation de polymères ololés dans ce domaine est fortement accentuée par le vieillissement, le solvant étant rejeté par synérèse.

- $h > z$

Les polymères ramifiés, gels ou précipités peuvent être obtenus quand un excès d'eau est ajouté à l'alcoxyde métallique. Le rapport  $h$  [15-17] influe fortement sur la taille et la masse des macromolécules formées. Cela s'applique aussi bien pour les alcoxydes de silicium, que de titane et de zirconium. Par utilisation d'un excès d'eau, des poudres monodisperses de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sont obtenues par précipitations contrôlée de  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  [18], de  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$  [19] et de  $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  [20]. Comme la précipitation est un processus lent, il est très probable que ce soit l'ololation et non l'oxolation qui soit le mécanisme prépondérant pour la condensation. Du fait de l'insaturation de coordinence, les cinétiques des alcoxydes de métaux de transition sont globalement beaucoup plus rapides que celles des alcoxydes de silicium.

### *1.2.6 Effet du solvant*

Du fait de leur nature hydrophobe, les alcoxydes métalliques ne sont pas miscibles avec l'eau. Une dissolution complète visant l'obtention d'une solution homogène nécessite en général l'ajout d'un solvant ou une activation (ex : ultrasons). Outre son pouvoir solvatant, les autres paramètres importants du solvant sont sa polarité, et son caractère aprotique.

Le solvant le plus couramment employé est l'alcool parent du précurseur alcoxyde, car il permet de négliger les réactions de réestérification qui pourraient affecter les réactions d'hydrolyse et de polymérisation (réactions inverses). Dans le cadre des alcoxydes de titane, les solvants utilisés dépendent principalement de la nature du précurseur. Les solvants les plus polaires (alcool, eau, DMF...) sont surtout utilisés pour les tétraalcoxydes linéaires. Les solvants moins polaires comme le THF peuvent être utilisés pour des alcoxydes métalliques avec des alkyl-substitués et/ou des systèmes incomplètement hydrolysés.

La constante diélectrique du solvant détermine la distance à travers laquelle la charge d'une espèce peut être détectée par les espèces environnantes. Plus ce moment dipolaire est grand plus cette distance est petite. Ce paramètre est important pour les systèmes électrostatiquement stabilisés. Ainsi des espèces catalytiques chargées (ions hydroxydes, hydroxoniums et fluorures) voient leurs activités catalytiques dépendre du solvant utilisé.

Les solvants à fortes constantes dipolaires sont aussi responsables de la scission des liaisons polaires M-O-C, ce qui modifie les réactions d'hydrolyse et de condensations. Les solvants aprotiques (solvants possédant un moment dipolaire, mais pas d'hydrogène lié à un hétéroatome) ne génèrent pas de liaisons hydrogènes avec les ions hydroxydes. En conséquence les ions hydroxydes sont plus nucléophiles. Corriu et al. [21] notent que dans les mélanges solvants organiques/eau (ex : ROH/H<sub>2</sub>O), le solvant organique modifie l'organisation des molécules d'eau et que l'acidité ou la basicité sont souvent plus faibles comparées à de l'eau pure. La nature du solvant joue aussi sur le résultat final de la réaction. Généralement les interactions polymères/solvant sont beaucoup moins favorables que les interactions monomères/solvant.

### ***1.2.7 Conclusion***

Les réactions d'hydrolyse-condensations agissent dans la transformation des précurseurs alcoxydes métalliques en un réseau d'oxydes métalliques. La structure et la morphologie de l'oxyde résultant dépendent fortement de l'importance relative des contributions de chaque réaction. Ces contributions peuvent être optimisées par un ajustement des conditions expérimentales qui sont reliées aux paramètres internes du réseau obtenu (nature de l'atome métallique et des groupements alkyles, structure des précurseurs moléculaires) et externes (rapport h, nature du catalyseur, concentration de l'alcoxyde métallique, solvant, température...).

## **1.3 Synthèse du TiO<sub>2</sub> cristallin via le procédé sol-gel**

Notre objectif étant de préparer des particules de dioxyde de titane par sol-gel dans une matrice polymère dans des conditions de mise en œuvre à l'état fondu, il est important de faire un état de l'art sur la potentialité d'obtenir cette charge dans des domaines de températures compatibles avec la processabilité du polypropylène soit ~200°C et des temps de mise en œuvre relativement courts. L'accent est aussi mis sur des publications ayant attiré à l'obtention de charge cristalline qui est un critère important comme nous l'expliciterons dans le dernier paragraphe de cette partie bibliographique consacrée aux propriétés antibactériennes. Le dioxy-

de de titane peut être préparé par différents procédés: On trouve la voie sol-gel et la voie hydrothermale par contrôle de la pression et de la température au cours des réactions conduites dans un milieu aqueux/organique en système fermé. Le dioxyde de titane peut être également synthétisé par oxydation du titane en utilisant des oxydants chimiques ou sous anodisation ou par les procédés CVD (chemical vapor deposition) ou PVD (physical vapor deposition). Le procédé sol-gel est un des procédés le plus utilisé qui peut conduire à la synthèse de dioxyde de titane de taille nanométrique et cristallin.

La texture et la structure cristallographique des dioxydes de titane synthétisés par des réactions sol-gel à partir d'alcoxydes de titane peuvent être contrôlées en ajustant la température de synthèse et d'autres paramètres expérimentaux comme le type de solvant (méthanol, éthanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-2-ol...), le rapport  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{alcoxyde}]$  et l'alcoxyde utilisé. Le tétraisopropoxyde de titane  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  et le tétra-n-butoxyde de titane  $\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4$  sont les précurseurs les plus utilisés.

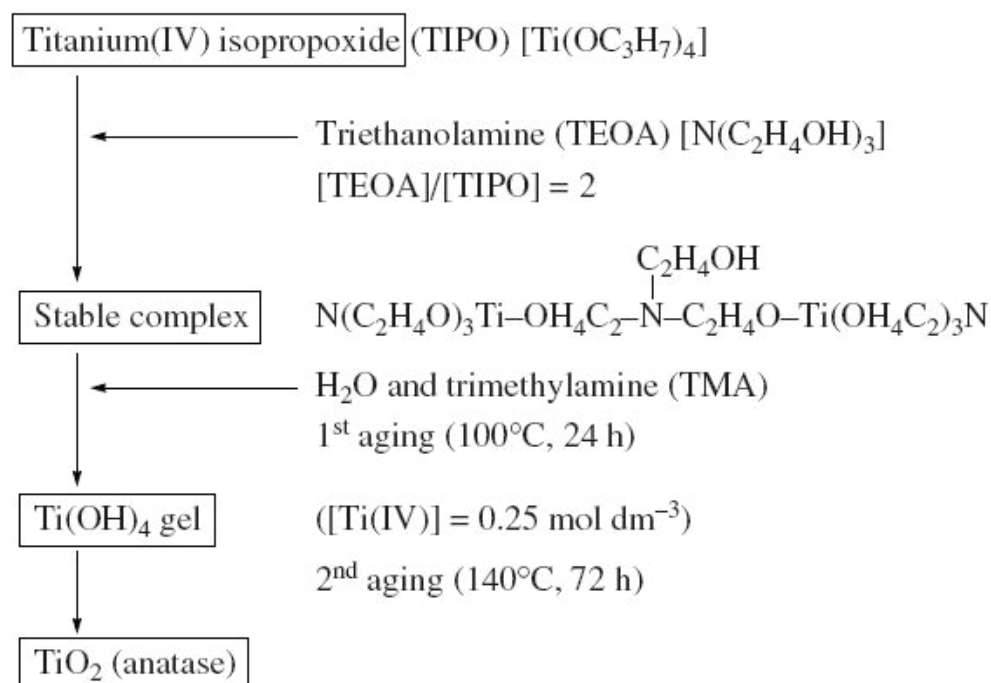
En effet, le dioxyde de titane existe sous différentes formes allotropiques [22]. Les trois formes cristallines les plus connues sont: le rutile, l'anatase, la brookite. La majeure difficulté est d'avoir ces structures par voie sol-gel à des températures relativement basses [23-24].

Dans le paragraphe qui suit nous citons quelques exemples de synthèse de dioxyde de titane cristallin préparé à basses températures et sans étape de calcination.

Kanie et al [23] ont préparé des particules de dioxyde de titane type anatase de différentes formes (sphériques et cubiques). Le procédé consiste à mélanger  $0.25 \text{ mol.L}^{-1}$  d'un complexe triéthanolamine de titane  $\text{Ti}(\text{TEOA})_2$  avec une solution d'ammoniaque ou avec du stéarate de sodium à  $100^\circ\text{C}$  pendant 24h pour former un gel  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ . Le gel ainsi formé subit un second traitement à  $140^\circ\text{C}$  pendant 72h permettant la nucléation et la croissance des particules d'anatase. Au cours de cette synthèse l'utilisation de l'ammoniaque lors de la phase d'hydrolyse favorise la formation d'anatase sphérique. Alors que la forme cubique a été observée suite à l'utilisation du stéarate de sodium.

Zhou et al [24] ont appliqué ce même procédé pour la génération d'anatase à formes et tailles contrôlables. Ils ont utilisé le tétraisopropoxyde de titane (TIPO) comme précurseur et ont alors étudié l'influence de l'ajout de triméthylamine (TMA) sur la forme et le mécanisme de croissance des particules de dioxyde de titane. Leur procédé expérimental a été résumé dans l'organigramme suivant (Figure I-2). Le TMA a été rajouté à la suspension de (TIPO/TEOA= 1/2) avant le premier traitement. La concentration finale du TMA a été ajustée entre 0 et  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ . En outre, en présence de TMA, des particules ellipsoïdales d'anatase ont été obtenues.

nues suite à une croissance anisotrope provoquée par une adsorption spécifique du TEOA entre les plans cristallins des particules de dioxyde de titanes. Le TMA agit comme un agent complexant sur les ions de titane  $Ti^{4+}$  favorisant ainsi la croissance ellipsoïdale des nanoparticules d'anatase avec un allongement ellipsoïdale élevé. La même équipe [24] a également synthétisé des nanoparticules d'anatase sphériques (5.7 nm de diamètre moyen). Ces nanoparticules ont été préparées en mélangeant du tétraisopropoxyde de titane avec du  $HClO_4$  (0.1 mol.L<sup>-1</sup>). Ce mélange à un pH ~1.3 a été agité pendant 24h à 100°C. Après ce traitement d'hydrolyse, cette solution a été diluée dans du  $HClO_4$  (0.2 mol.L<sup>-1</sup>) et un mélange (TEOA/TIPO = 1.1 /1). A ce stade de la synthèse le pH est proche de 8. Finalement une solution d'hydroxyde de sodium contenant du TEOA a été rajoutée pour ajuster le pH à 11.2 et le rapport TEOA/TIPO à 2. Cette solution a été finalement agitée pendant 72h à 140°C.



**Figure I.2.** Procédé de préparation de dioxyde de Titane anatase d'après Zhou et al [24].

D'autre part, Pighini [25] a proposé le protocole expérimental suivant, comme décrit ci-après, pour la préparation du  $TiO_2$  de type anatase à basse température. Le tétraisopropoxyde de titane, en solution dans le butanol (afin d'éviter la précipitation de  $TiO_2$  par l'humidité de l'air), est ajouté lentement à l'eau, préalablement chauffée entre 90 - 95°C. Un précipité blanc apparaît immédiatement. La poudre est ensuite centrifugée, lavée à l'acétone (2 fois) et lyophilisée. Puis elle est chauffée jusqu'à 300°C avec une rampe de température de 2°C/min, sous un flux d'air (0,2 L/min). Cette température a été maintenue pendant différents paliers de temps :

2 heures, 4 heures, 6 heures et 15 heures. Les tailles des différents lots de poudres obtenus en changeant la durée de ce traitement varient de 8 à 12 nm de diamètre. L'auteur a montré ainsi par spectroscopie Raman la formation d'une structure cristalline type anatase après 2h de traitement thermique (300°C, sous air). La transition anatase/rutile n'a été observée qu'après 15 heures de traitement à 300°C.

De leur côté, Cozzoli et al [26] ont préparé du dioxyde de titane par réaction d'hydrolyse – condensations du tétraisopropoxyde de titane (TTIP). Ils ont contrôlé la croissance de la structure anatase à des températures de synthèse relativement basses (80-100°C). La modification chimique de TTIP par un acide carboxylique (OLEA) permet d'accentuer la réactivité du précurseur à l'eau. La solution est maintenue dans un système fermé à 80°C. Les auteurs ont montré que la stratégie basée sur la modification chimique du précurseur de titane (TTIP) par l'acide carboxylique et l'utilisation des catalyseurs appropriés (amine tertiaire ou hydroxyde d'ammonium) ont permis une cristallisation rapide (2 à 4 h) pour une gamme de température inférieure à 100°C. Les facteurs affectant la morphologie des nanoparticules de dioxyde de titane ont été étudiés en jouant sur leur cinétique de croissance.

Enfin nous citons les travaux de Jensen et al [27] qui ont préparé du dioxyde de titane type anatase à basse température grâce aux réactions d'hydrolyse-condensations du tétraisopropoxyde de titane dans le peroxyde d'hydrogène et l'éthanol. La cristallisation s'est produite après le dépôt de la solution sur un support métallique à 35° C dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau pendant 120 h. L'analyse par diffraction des rayons X a montré la formation de nanoparticules de dioxyde de titane de type anatase. La taille de ces particules cristallisées est d'environ 20 à 40 nm de diamètre. Les analyses par infra rouge ont montré l'absence de tout composé organique résiduel dans le matériau final.

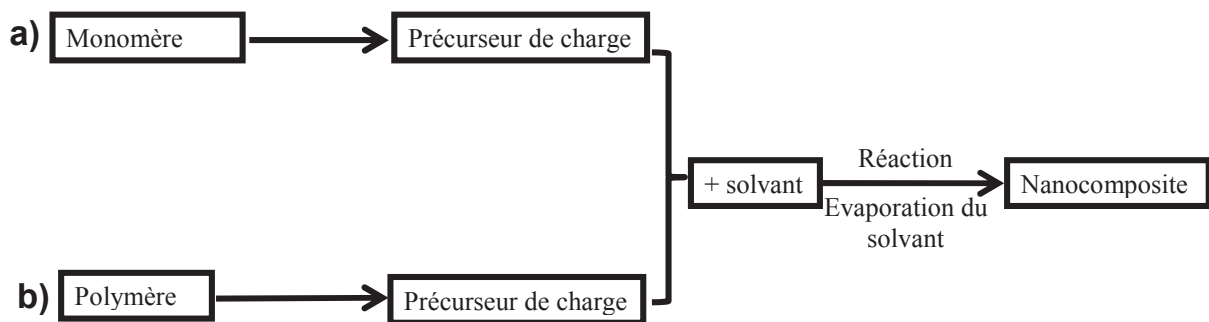
En conclusion, ces travaux montrent la potentialité de la technique sol-gel dans la préparation de dioxyde de titane cristallin à basse température. Cette voie de synthèse permet également dans certaines conditions, d'obtenir des dioxydes de titane anatase avec des tailles et formes bien homogènes. Cette homogénéité est d'autant plus importante que la synthèse est effectuée à plus basse température.

## I.4 Elaboration de matériaux nanocomposites Polymère/TiO<sub>2</sub> par voie sol-gel

Dans cette partie nous allons présenter les protocoles d'élaboration par voie sol-gel des matériaux nanocomposites polymère/TiO<sub>2</sub> et les stratégies utilisées pour créer la charge inorganique dans un milieu solvant et polymère fondu.

### I.4.1 Voie solvant

Cette technique se décline selon différents procédés (**Fig I.3**) avec un large éventail de charges et de précurseurs organométalliques utilisables. Elle est spécialement adaptée pour réaliser des nanocomposites à base de polymères solubles dans des solvants organiques.



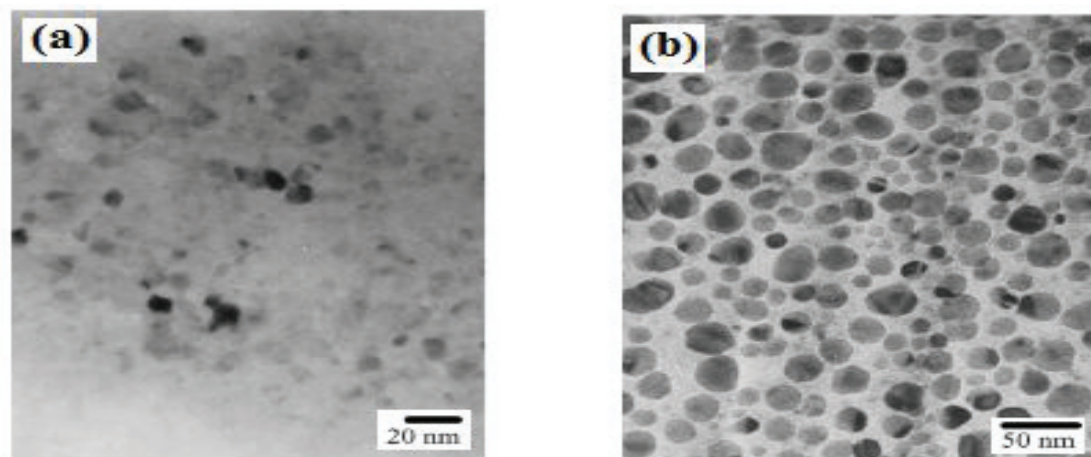
**Figure I.3.** Techniques d'élaboration de nanocomposites par voie solvant

La morphologie et la nanostructuration du matériau nanocomposite final sont gouvernées par plusieurs paramètres. L'agitation est un paramètre important influant la dispersion des charges au cours de leur création, qui peut être mécanique ou ultrasonique avec une vitesse et une durée bien choisies [27]. Toutefois, l'évaporation du solvant entraîne généralement une séparation de phase par précipitation séparée du polymère et de la phase inorganique, favorisant ainsi l'agrégation des nanocharges.

Nous détaillons dans le paragraphe suivant les différentes méthodes de synthèse et l'influence de certains paramètres (pH, nature du précurseur, nature du solvant...) sur les propriétés finales des matériaux nanocomposites (transparence, conductivité, propriétés mécaniques...). Par exemple, concernant la voie de synthèse dite voie **a**) (**Fig I.3**), nous pouvons citer les travaux de Wan [28,29], de Chiang [30] et de Liaw [31] s'intéressant à la synthèse de polymère concomitamment à la création de TiO<sub>2</sub> par procédé sol-gel. Wu et al [29] ont décrit la synthèse d'un matériau nanocomposite polyacrylate/TiO<sub>2</sub> par des réactions d'hydrolyse-condensations d'un tétrabutoxyde de titane (TBT) dans un milieu réactionnel formé d'acrylate de butyle (BA) comme solvant réactif, d'acide acrylique (AA) comme ligand, et de triméthyl-

lolpropyltriacrylate (TMPTA) comme agent de couplage et de l'eau pour amorcer les réactions d'hydrolyse-condensations. Le rapport massique des réactifs dans le mélange BA/TMPTA/H<sub>2</sub>O/TBT/AA était 100/20/5/30/15. Ce mélange a été agité pendant 30 min à température ambiante. Le matériau final est obtenu suite à un traitement sous UV puis déposé sur un support de verre. La photopolymérisation réalisée pendant 6 min permet d'obtenir un matériau transparent. Le diamètre des particules de TiO<sub>2</sub> formées varie entre 25 et 29 nm.

D'autres travaux montrent la formation de nanocomposites poly(imide)/TiO<sub>2</sub> [30] et poly(imidesiloxane)/TiO<sub>2</sub> [31] via une étape de condensation d'un précurseur polyamide-acide en présence d'alcoxyde de titane. Le poly(imide)/TiO<sub>2</sub> [30] est obtenu en mélangeant un polyamide-acide avec du tétraéthoxyde de titane (TET) et de l'acétylacétone (acac), (TET/acac = 1/4). A noter que l'eau formée par condensation du polyamide-acide sert à amorcer les réactions l'hydrolyse-condensations du (TET). Ce mélange a ensuite subi un traitement thermique à 150°C (1h) puis à 300°C (10h). Le matériau final révèle de très bonnes propriétés optiques avec un diamètre nanométrique des particules de titanes formées allant de 10 à 40 nm pour un pourcentage massique dans la matrice variant de 5 à 30 %. Les auteurs ont alors relié la bonne transparence du film à la bonne dispersion des charges inorganiques générées par voie sol-gel dans la matrice polymère.



**Figure I.4.** Clichés MET des nanomcomposites Polyimide/TiO<sub>2</sub> d'après Chiang et al [30]:  
(a) 5 % et (b) 30 % en masse de TiO<sub>2</sub>

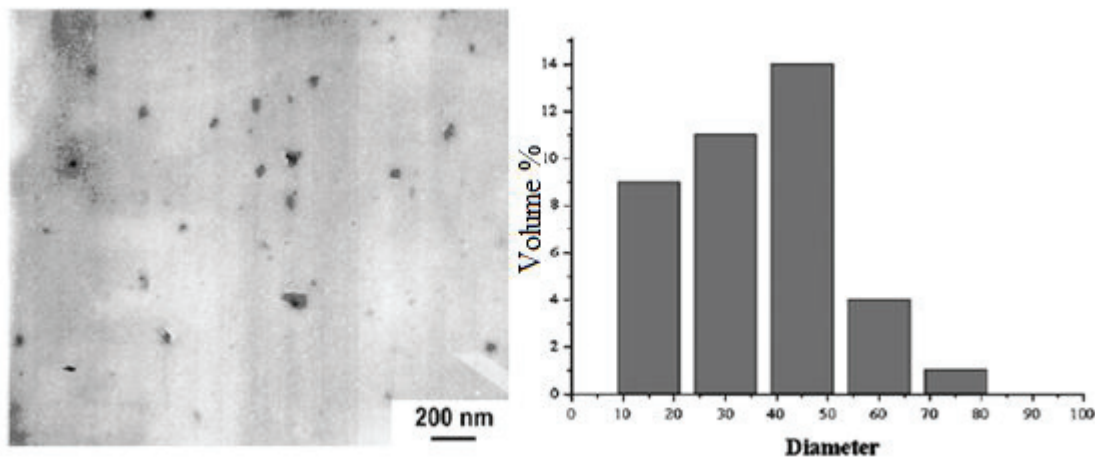
Dans le cas de la synthèse du poly(imide-siloxane)/TiO<sub>2</sub> [31], une dispersion relativement homogène de domaines de particules de dioxyde de titane dont le diamètre moyen est de l'ordre de 50 nm a été obtenue. La meilleure transparence est obtenue pour 20% en masse de TiO<sub>2</sub> dans la matrice polyimidesiloxane. Par contre, cette étude a montré une chute des pro-



priétés mécaniques (contrainte et allongement à la rupture) en fonction de l'augmentation de la teneur du  $\text{TiO}_2$  dans la matrice.

Concernant la voie **b)** de synthèse en présence de polymère comme décrit sur **la figure I.3**, plusieurs familles de polymères ont été considérées. Par exemple, Ivanovici et al [32] ont préparé des matériaux polydiméthoxysilane (PDMS)/ $\text{TiO}_2$  par voie sol-gel. La synthèse a été effectuée à température ambiante. Ils ont testé différents solvants et différents alcoxydes de titane ( $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ; R= éthyle, butyle et isopropyle), leur objectif était de déterminer l'influence de la polarité du solvant sur la formation et la structuration du matériau final. Ils ont montré que le procédé sol-gel conduit à la formation de nanoparticules de dioxyde de titane de tailles moyennes comprises entre 10 et 80 nm de diamètre (**Fig I.5**) lorsque l'éthanol est utilisé comme solvant, alors que l'utilisation du toluène comme solvant conduit à la formation d'un matériau hybride PDMS/ $\text{TiO}_2$ .

D'autres paramètres ont été étudiés au cours de ce travail, une variation du taux de condensation a été observée en variant le rapport  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{alcoxyde}]$ ; un rapport  $h$  élevé favorise un meilleur taux de condensation mais aussi des particules de plus grandes tailles.



**Figure I.5.** Morphologie et distribution des tailles de particules de dioxyde de titane dans la matrice PDMS, PDMS/2% en masse  $\text{TiO}_2$  [32].

Yu et al [33] ont préparé des membranes poreuses à base de polyfluorure de vinylidène PVDF/ $\text{TiO}_2$  par procédé sol-gel. La préparation du matériau nanocomposite a été précédée d'une étape de pré-hydrolyse du tétra-n-butoxyde de titane (TBT). La solution hydrolysée est ensuite rajoutée à la matrice PVDF dissoute dans du N,N-diméthylacétamide (DMAc) et de la N-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP), ( $[\text{NMP}]/[\text{DMAc}] = 1/4$ ). La concentration du  $\text{TiO}_2$  dans la matrice PVDF a été modifiée de 0.5 à 5 % en masse. Les propriétés de rigidité et de stabilité thermique ont été améliorées suite à l'augmentation du taux de charge dans la membrane.

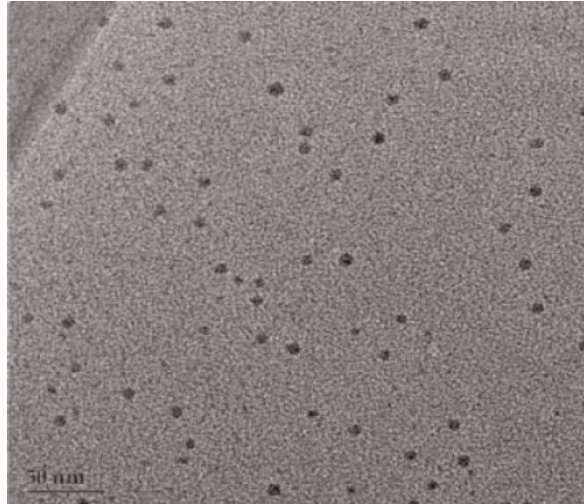
Toutefois, la meilleure perméabilité n'a été observée que pour un taux de charge de 1% en masse.

Du  $\text{TiO}_2$  a été également formé *in situ* dans des polymères comportant des fonctions esters. Citons par exemple le polyacétate de vinyle [34], le polyamide-imide [35], le poly- $\epsilon$ -caprolactone [36] et les polyesters hyperbranchés [37]. Ces travaux mettent en évidence l'effet de l'interaction entre la charge et les groupements polaires sur la dispersion des particules. Plus précisément, Wu et al [34] ont préparé des films de polyacétate de vinyle PVAc/ $\text{TiO}_2$  sur la base d'une étape de pré-hydrolyse effectuée sur le tétra-n-butoxyde de titane (TBT) utilisé comme précurseur de charge. Le TBT pré-hydrolysé est ensuite rajouté au polyacétate de vinyle déjà solubilisé dans l'acétone, puis le mélange est maintenu pendant 6h sous agitation à température ambiante. L'analyse infra rouge révèle la formation de liaison hydrogène entre les particules de dioxyde de titane et la matrice PVAc aboutissant à la formation d'un matériau hybride PVAc/ $\text{TiO}_2$ .

Des films poly(amide-imide)/ $\text{TiO}_2$  [35] ont été préparés en dissolvant la matrice poly(amide-imide) dans un solvant N,N-diméthyl acétamide (DMAC). Ainsi l'ajout d'un mélange tétraéthoxyde de titane/eau/acide à la matrice polymère conduit à la formation du dioxyde de titane. Ce mélange a été maintenu sous agitation pendant 36 h à la température ambiante. La taille des particules de titane a été augmentée de 5 à 50 nm en diamètre pour une teneur de  $\text{TiO}_2$  variant de 3.7 à 17.9 % en masse. Les films poly(amide-imide)/ $\text{TiO}_2$  ainsi élaborés présentent une très bonne transparence optique. Ces auteurs ont supposé alors qu'une diminution du taux de cristallinité de la matrice polymère suite à la génération *in situ* du dioxyde de titane favorise une meilleure transparence.

Li et al [36] ont décrit la synthèse de nanocomposites poly- $\epsilon$ -caprolactone (PCL)/ $\text{TiO}_2$  en utilisant le THF comme solvant de la PCL et le tétra-n-butoxyde de titane (TBT) comme précurseur de charge. Les propriétés de cristallisation ont montré une augmentation du taux de cristallinité de la matrice poly- $\epsilon$ -caprolactone avec l'augmentation du taux de charge généré *in situ*.

Récemment, Di Gianni et al [37] ont préparé un nanocomposite polymère (hyperbranché) HBP-OH/ $\text{TiO}_2$  via les réactions sol-gel du tétraisopropoxyde de titane dans une matrice polyester hyperbranchée portant des groupements phénol. Le polymère est dissout dans du diméthylformamide (DMF), le précurseur est ensuite rajouté goutte à goutte sous agitation et à  $70^\circ\text{C}$  pendant 2h. Ce procédé conduit à la formation des particules de dioxyde de titane avec une bonne dispersion et une taille moyenne de 6 nm de diamètre (Fig I.6).



**Figure I.6.** Image MET d'un échantillon de HPB-OH/ contenant 20 % en masse  $\text{TiO}_2$  préparé par voie sol-gel [37].

Par ailleurs cette synthèse par voie sol-gel a aussi été adaptée pour certains polymères naturels. Marques et al [38] ont étudié l'influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie des nanocomposites cellulose/ $\text{TiO}_2$  préparés par voie sol-gel, le dioxyde de titane a été généré par des réactions d'hydrolyse condensation d'un sulfate de titane en milieu acide. Les particules de dioxyde de titane ont été préparées à des températures relativement basses (70-110°C) pour un taux de charge final variant de 2.4 à 46 % en masse. Ils ont montré que l'opacité et les propriétés mécaniques du mélange cellulose/ $\text{TiO}_2$  préparé par la voie sol-gel sont meilleures qu'un mélange cellulose/ $\text{TiO}_2$  préparé par une simple dispersion des particules de dioxyde de titane commerciales. Les auteurs attribuent l'amélioration des propriétés à une taille plus fine (< à 200 nm de diamètre), une bonne dispersion et une surface spécifique plus élevée suite à la génération *in situ* des particules de titane par voie sol-gel sur les fibres de cellulose.

La synthèse par voie sol-gel de  $\text{TiO}_2$  a été également utilisée dans la préparation de matériaux nanocomposites photovoltaïques. Citons par exemple les travaux de Van Hall [39], de Gutierrez [40] et de Barlier [41].

Van Hall et al [39] ont préparé des nanocomposites poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylènevinylène (MDMO-PPV)/ $\text{TiO}_2$ . Ce système a été élaboré à partir d'un mélange de MDMO-PPV/ $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$  solubilisé dans du THF anhydre. La solution est alors déposée par spin-coating sur un film de Poly(3,4-éthylène dioxythiophène) poly(styrène sulfonate) (PEDOT-PSS) afin d'obtenir des cellules photovoltaïques. La conversion de l'alcoxyde de titane en  $\text{TiO}_2$  résulte des réactions d'hydrolyse-condensations du film par l'humidité ambiante. Un taux de conversion en  $\text{TiO}_2$  d'au moins 65% a été contrôlé par

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). L'un des avantages annexes de ce type de structure est de permettre d'améliorer les propriétés mécaniques du film par l'insertion d'une phase inorganique. Il a été souligné que ces couches minces montraient une résistance accrue au décollement et aux solvants organiques usuels, permettant d'envisager des structures de meilleure longévité.

Les propriétés photovoltaïques des matériaux composites PVK/TiO<sub>2</sub> ont été étudiées par Barlier et al [41]. Des systèmes bicouches PVK/TiO<sub>2</sub> élaborés à partir de tétraisopropoxyde de titane (Ti(<sup>i</sup>OPr)<sub>4</sub>) et du tétrakis (9H-carbazole-9-yl-ethyl-oxy) de titane (Ti(OeCarb)<sub>4</sub>) ont été étudiés. L'influence de la nature de l'alcoxyde de titane sur la morphologie, l'épaisseur et la composition des films composites aussi bien en surface qu'en volume a été étudiée afin de mieux comprendre les relations structure/propriétés des couches minces composites PVK/TiO<sub>2</sub>. Ils ont montré que les couches composites PVK/TiO<sub>2</sub> élaborées à partir des deux alcoxydes de titane (Ti(<sup>i</sup>OPr)<sub>4</sub>) et (Ti(OeCarb)<sub>4</sub>) ne présentent pas une phase inorganique cristalline. Néanmoins, les auteurs ont montré que le transfert de charges est possible entre le TiO<sub>2</sub> amorphe et le PVK. Diverses caractérisations de transfert/transport de charges ont permis de mettre en évidence l'influence de l'aire interfaciale donneur/accepteur sur les propriétés des couches minces.

#### ***1.4.2 Voie fondue***

La génération *in situ* de particules inorganiques dans des matrices polymère fondu par voie sol-gel [42-45] est une voie en développement. Cette approche du procédé sol-gel a été développée en utilisant des outils de mise en œuvre comme réacteur chimique pour générer une phase inorganique au sein d'une matrice polymère fondu par réactions d'hydrolyse-condensations.

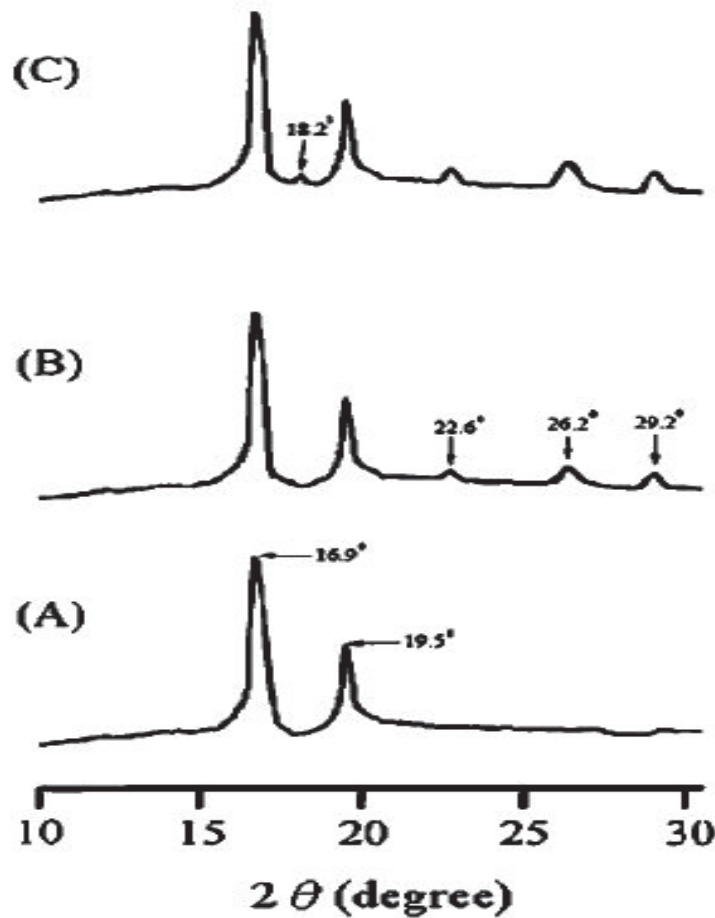
De plus, l'absence de solvant organique fait que cette technique soit environnementale et économiquement favorable pour l'industrie et donne accès à l'utilisation d'une large gamme de précurseurs de charges.

L'extrusion est classiquement le moyen de mise en œuvre le mieux adapté pour ce genre de préparation de matériaux nanocomposites par voie fondu. Elle présente une grande efficacité de mélange comparée aux autres procédés (calandrage, mélangeurs interne, ...).

Toutefois, la contrainte majeure repose sur une compatibilité entre le temps de séjour en extrudeuse et les cinétiques des réactions d'hydrolyse-condensations conduites dans ce procédé. Ce temps de séjour en machine dépend du profil des vis, du débit et de la vitesse de rotation

des vis. Pour cette raison, peu de travaux ont été reportés dans la littérature en extrudeuse bi-vis. En revanche, plusieurs approches en voie fondu dans des « procédés » batchs ont été reportées car ces procédés discontinus permettent de jouer plus largement sur le temps de séjours.

Pour illustrer cette approche en procédés batchs, Wu et Liao ont préparé des nanocomposites biodégradables polylactides PLA/TiO<sub>2</sub> et polylactides/acide acrylique PLA-AA/TiO<sub>2</sub> [46]. La génération *in situ* des charges de dioxyde de titane dans la matrice fondue a été réalisée dans un mélangeur interne de type Brabender et elle a été précédée d'une étape préliminaire de préhydrolyse du tétraisopropoxyde de titane (TTIP) utilisé comme précurseur de charge. Cette étape consiste à mélanger des quantités stœchiométriques de TTIP, H<sub>2</sub>O, HCl et acide acétique dans l'isopropanol pendant 30 min. La solution pré-hydrolysée est par la suite injectée dans les matrices fondues PLA et PLA-AA à 190°C. Les échantillons ont été séchés sous vide à 105°C pendant trois jours pour éliminer le solvant résiduel. Les propriétés cristallographiques des charges de dioxyde de titane créées *in situ* ont été étudiées. La **figure I.7** représente une comparaison entre les différents pics de diffraction de la matrice PLA (A), PLA/TiO<sub>2</sub> (B) et PLA-AA/TiO<sub>2</sub> (C). La diffraction des rayons X (DRX) met en évidence la présence de la phase anatase ainsi que la phase rutile dans l'échantillon PLA/TiO<sub>2</sub>, une troisième phase Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été observée dans l'échantillon PLA-AA/TiO<sub>2</sub>. La présence de l'acide acrylique dans la matrice conduit à un changement de la structure cristalline du TiO<sub>2</sub> pour former du Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figure I.7.** Diffraction des rayons X (DRX): (A) PLA [46]  
 (B) PLA/TiO<sub>2</sub> (10 % en masse)  
 (C) PLA-AA/TiO<sub>2</sub> (10 % en masse)

La même équipe a étudié la génération *in situ* du dioxyde de titane dans une matrice poly- $\epsilon$ -caprolactone (PCL) et une matrice poly- $\epsilon$ -caprolactone greffée acide acrylique (PCL-AA) [47]. Le procédé de préparation des matériaux nanocomposites est exactement le même que dans l'étude précédemment citée, l'injection du précurseur dans la matrice polymère fondu est précédé d'une étape de pré-hydrolyse du précurseur de dioxyde de titane (TTIP). La formation des structures anatase, rutile et Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec la matrice PCL-AA a été également observée. Enfin les auteurs ont montré que la génération *in situ* du dioxyde de titane par voie sol-gel effectuée dans une matrice poly- $\epsilon$ -caprolactone permet l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques. A titre d'exemple, la contrainte à la rupture a été augmentée de 18 MPa pour la matrice PCL-AA à 60 MPa pour PCL-AA/10 % en masse TiO<sub>2</sub>. Les auteurs ont montré que les meilleurs propriétés pour les deux types de matrice chargés avec du TiO<sub>2</sub> *in situ* ont été observées pour un pourcentage massique égale à 10 % en masse de TiO<sub>2</sub>.

D'autres travaux ont associé mise en œuvre et génération *in situ* de charges inorganiques sans étape de préhydrolyse. Même si ces travaux concernent la silice, il nous a semblé important de les décrire ici. Parmi les travaux récents, Dou et al [42] ont préparé un matériau nanocomposite polypropylène/Silice en utilisant le polyéthoxysiloxane (POES) comme précurseur de charge. Le matériau nanocomposite a été préparé dans une mini extrudeuse sous atmosphère inerte (azote) à 200°C. Le temps de séjour a été maintenu à 18 min. Ils ont montré que l'ajout d'eau accélère la conversion du PEOS en silice. A titre d'exemple, l'incorporation de 20 % en masse de PEOS permet la création de 9 % en masse de SiO<sub>2</sub> dans la matrice polypropylène. Concernant la morphologie de ces matériaux nanocomposites PP/SiO<sub>2</sub>, les auteurs ont montré par analyse MET que la voie sol-gel en polymère fondu permet d'avoir une distribution homogène des particules de silice dans la matrice polypropylène avec une taille moyenne de particules inférieure à 100 nm en diamètre.

Au sein de notre laboratoire, ce procédé a été également développé. Par exemple, la génération *in situ* de silice à partir de précurseur alkoxysilanes en matrice thermoplastique par voie fondu en deux étapes a été réalisée sur une matrice copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA). La synthèse a été basée dans une première étape sur la réticulation de l'EVA par une réaction de substitution entre les groupes pendants d'ester d'EVA et le tétrapropoxysilane (TPOS) en présence de l'oxyde de dibutyltin (DBTO) comme catalyseur indispensable. Alors que dans une deuxième étape, les réactions d'hydrolyse-condensations de l'alcoxyde résiduel (TPOS) permettent la formation du réseau de silice. Finalement ce procédé a permis la formation d'hybrides EVA/silice [48,49]. D'autres travaux ont porté sur la synthèse de nanocomposites polymères PP/SiO<sub>2</sub> en pré-dispersant du tétrapropoxysilane (TPOS) dans une matrice polypropylène fondu [50]. La synthèse du matériau nanocomposite PP/SiO<sub>2</sub> a été effectuée en deux étapes, le tétrapropoxysilane (TPOS) est préalablement incorporé dans la matrice à l'état fondu puis ensuite la matrice solide contenant le précurseur de silice subit un traitement d'hydrolyse par immersion dans l'eau à 80°C. La formation de particules de SiO<sub>2</sub> au sein de la matrice polymère a alors été mise en évidence. D'autre part, une modification de la matrice PP par un greffage d'un composé trialkoxysilane -Si(OR)<sub>3</sub> préalablement aux réactions d'hydrolyse-condensation a entraîné une variation de la répartition des domaines inorganiques créés. La génération de silice a été aussi étudiée dans une matrice polyamide 6,6 par B Mougin (Thèse de doctorat, [13]). Sur la base de ces travaux, plus récemment Van Nieuwenhuyse [51] a étudié la synthèse de nouveaux matériaux nanocomposites ignifugeants. La synthèse a été basée sur des réactions d'hydrolyse-condensations d'un précurseur alkoxysilane fonction-

nalisé par un groupement phosphonate permettant d'envisager des propriétés d'ignifugations du polyamide 6. De plus, la formation de ce réseau inorganique a été effectuée dans la matrice polymère fondu en utilisant l'extrudeuse comme réacteur chimique. Les analyses chimiques et les caractéristiques morphologiques ont mis en évidence la formation du nanocomposites fonctionnalisés PA6/Silice phosphorée avec des domaines inorganiques de l'ordre de 100 à 200 nm de diamètre. L'étude des propriétés anti-feu de ce nanocomposite montre une nette amélioration de la tenue au feu avec un taux de phosphore faible de 2% en masse montrant l'intérêt de disperser la fonction ignifugeante à l'échelle nanométrique suite à la génération par procédé sol-gel en milieu polymère fondu.

### ***1.4.3 Conclusion***

Nous avons présenté les protocoles d'élaboration des matériaux nanocomposites polymère/TiO<sub>2</sub> par voie sol-gel et les stratégies utilisées pour créer *in situ* des particules de dioxyde de titane ou de silice dans un milieu solvant et dans un milieu polymère fondu.

La voie sol-gel s'avère être une technique judicieuse pour la préparation de nanocomposites dont la taille particules inorganiques est inférieure à 100nm. Nous avons montré également que l'utilisation de cette technique révèle dans certains cas une amélioration de propriétés (thermiques, mécaniques, optique...) du matériau nanocomposite final.

En outre, en milieu solvant l'influence de l'environnement réactionnel est complexe et nécessite une très bonne caractérisation du système étudié (pH, effet du solvant, viscosité, température, temps de séjour...) dans le but de contrôler les structures et les morphologies désirées. Par ailleurs la bonne maîtrise des réactions d'hydrolyse-condensations permet de transposer la chimie sol-gel à la mise en œuvre des polymères nanocomposites par voie fondue. En d'autres termes le procédé sol-gel, généralement réservé pour des applications couches minces peut très bien être transposé à des procédés de mise en œuvre des polymères fondu en l'absence de solvant.

## **1.5 Propriétés et applications des nanocomposites polymère/TiO<sub>2</sub>.**

Le dioxyde de titane est généralement utilisé comme agent dégradant des matrices polyoléfiniques et biodégradables [52]. En effet, le dioxyde de titane est un composé semi conducteur. Lorsqu'il est soumis à un rayonnement lumineux dont l'énergie est supérieure à celle de la bande interdite, ( $h\nu \geq E_g$ ), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi un site d'oxydation (un trou  $h^+$ ) et un site de réduction (un électron  $e^-$ ). La



concentration de ces porteurs de charges dépend de la nature de ce dernier, mais aussi de la température et de l'irradiation lumineuse. Des réactions d'oxydation et de réduction peuvent alors avoir lieu au niveau des sites ainsi créés avec les espèces adsorbées à la surface du matériau ( $H_2O$ ). La morphologie, la taille et la distribution granulométrique des particules du dioxyde de titane influent sur la dynamique des porteurs de charges et la capacité d'absorption de la lumière et donc sur les performances de la photocatalyse.

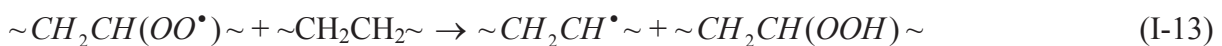
La photo-dégradation des matrices PP, PEHD et PEBD par la dispersion de fines particules de  $TiO_2$  (0.125 à 1 % en masse) a été étudié par Ohtani et al [53]. Durant l'irradiation par une lumière UV, le film composite vire d'une couleur transparente vers le blanc et devient de plus en plus fragile. Ce phénomène est dû à une dégradation localisée de la matrice polypropylène à l'interface du  $TiO_2$ . Cette réaction photo-catalytique du dioxyde de titane dispersé dans des matrices polymères présente un énorme intérêt pour leurs stabilités et le contrôle de leurs dégradations durant leurs éliminations par une source lumineuse naturelle (soleil). De plus, le mécanisme de dégradation du polypropylène par l'action du dioxyde de titane photo-catalytique a été proposé par la même équipe [53]. Ils ont supposé que la dégradation du PP se produit en présence de  $TiO_2$ ,  $O_2$  et la lumière UV. L'excitation du  $TiO_2$  par la lumière UV déclenche la dégradation du PP selon le schéma suivant :



La réaction de  $h^+$  avec les groupes hydroxyle ou l'eau physiosorbé sur la surface du  $TiO_2$  produit des radicaux  $\cdot OH$



Ces radicaux ainsi produits soustraient l'atome d'hydrogène de la chaîne du polymère ce qui engendre la formation des radicaux, qui suite à l'action de  $O_2$  déclenche le mécanisme d'autoxydation suivant :



D'autre part, le dioxyde de titane est souvent utilisé comme agent antibactérien dans les matrices polymères pour des applications d'emballages [54-57]. En effet, le  $TiO_2$  de structure

cristalline anatase présente une activité antibactérienne résultant d'un effet photocatalytique lorsqu'il est irradié par des lumières UV.

Dans les travaux scientifiques de la littérature de nombreuses bactéries sont étudiées mais deux d'entre elles focalisent une majorité des études : *Escherichia coli* (*E. coli*) et *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*).

*E. coli* est un bacille à Gram négatif. C'est un hôte commun de la microflore commensale intestinale de l'homme et des animaux à sang chaud [58]. La bactérie *S. aureus* est un cocci à Gram positif, une bactérie pyogène et toxigène, responsable de plusieurs infections communautaires et nosocomiales. Cette bactérie pose donc un problème important de santé publique. Elle provoque de nombreuses infections suppuratives dues à la multiplication de la bactérie et des infections toxiques liées à la diffusion de toxines spécifiques [59].

A titre d'exemple, les travaux de Robinson et al [60] ont montré l'activité antibactérienne de poudre de dioxyde de titane type anatase sur la bactérie *Escherichia Coli* sous et en absence la lumière UV. Sous UV le nombre de bactéries passe de 7 à 2 Log (une échelle  $\log_{10}$  est généralement utilisée) en 120 min. L'activité est plus faible pour des temps d'incubation (exposition) de 25 min mais elle devient similaire au-delà de 60 min. La vitesse de disparition des bactéries est accélérée sous irradiation UV en raison d'un effet photocatalytique. Ils ont aussi testé l'activité sur d'autres bactéries et ils ont montré que l'effet antibactérien du  $\text{TiO}_2$  devrait toujours être comparé avec un essai sans  $\text{TiO}_2$  en présence du même éclairage. Ce postulat a été confirmé par Rincon et al [61]. Cette équipe a étudié l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  avec deux densités lumineuses 400 et 1000  $\text{W.m}^{-2}$  (le  $\text{TiO}_2$  a été fixé sur une membrane de Nafion par trempage). Sans lumière, aucune activité antibactérienne n'a été détectée. Pour une intensité de 400  $\text{W.m}^{-2}$ , aucune bactérie n'a été détectée après 50 min d'irradiation contre seulement 20 min sous flux de 1000  $\text{W.m}^{-2}$ .

Kubacka et al [62] ont étudié l'activité du  $\text{TiO}_2$  dans une matrice EVOH à différents taux d'incorporation (de 0.5 à 5 % en masse). Ces nanocomposites présentent une très bonne activité contre les bactéries à Gram positive et négative avec une dégradation plus facile de ces bactéries sous lumière UV.

Cette même équipe [63] a également étudié les propriétés antibactériennes par l'incorporation en voie fondu de dioxyde de titane type (anatase) dans une matrice polypropylène. Un meilleur pouvoir antibactérien 8Log après 30 min d'incubation a été observé pour une fraction massique de 2 % de charges avec une taille moyenne d'anatase de 100 nm de diamètre.

Un point important soulevé par ces études est que la taille des particules inorganiques joue un rôle important sur l'efficacité antibactérienne. Beaucoup de travaux ont montré qu'une taille plus fine et donc une plus grande surface spécifique permet d'améliorer les propriétés antibactérienne. A titre d'exemple, Cheng et al. [64] ont préparé un matériau composite à partir d'un mélange  $\text{TiO}_2$ -Ag et des granulés de PVC. La taille moyenne des particules inorganiques est de 70 nm de diamètre avec un taux d'argent de 0.4 % en masse, l'efficacité a été testée selon la norme JIS Z 2801 avec *E. coli* et *S. aureus*. Ils ont montré que l'efficacité était proche de 1.5 log sur les deux types de bactéries. Su et al. [65] ont préparé un nanocomposite  $\text{TiO}_2$ /Ag/polyéthylène glycol (PEG600), la taille moyenne des particules de titane sont entre 50-150 nm de diamètre, ils ont noté qu'une inhibition de 99,99% de la croissance des bactéries *E. coli* pour une concentration de 10 ppm des particules de  $\text{TiO}_2$  en solution. L'activité antibactérienne d'un film composite  $\text{TiO}_2$ /Ag a été étudiée par Liu et al [66]. Ils ont montré qu'un meilleur pouvoir antibactérien contre *E. coli* est relié à une taille fine (diamètre ~10 nm), une grande surface spécifique ( $178 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et une porosité active des particules de dioxyde de titane générées par voie sol-gel. Dans l'ensemble, ces études montrent que l'efficacité des particules de  $\text{TiO}_2$  en termes de propriétés antibactériennes est réelle pour des tailles de particules inférieures à 100nm.

## I.6 Conclusion

Cette étude bibliographique avait pour objectif de faire l'état de l'art sur les matériaux nanocomposites polymère/ $\text{TiO}_2$ . Les mécanismes d'élaboration de ces matériaux ont une influence sur leurs propriétés finales. Différentes stratégies visent à diminuer la taille des charges et avoir une distribution nanométrique et homogène dans la matrice polymère afin d'augmenter le rapport surface/volume et donc les interfaces entre le polymère et les structures inorganiques. De plus, la génération *in situ* de charges inorganiques dans une matrice fondue par voie sol-gel représente une solution pour remédier à l'agglomération des charges inorganiques. A noter que ce dernier phénomène est généralement observé pour les techniques conventionnelles de dispersion de charges dans les milieux polymères fondus.

Nous avons présenté les réactions d'hydrolyse-condensations et nous avons étudié l'influence de certains paramètres de type interne (nature de l'alcoxyde, des groupements R et de sa structure) et les paramètres de type externe (température, concentration, type de solvant, rapport eau/alcoxyde, pH) afin de contrôler la transformation du précurseur en charges inorganiques dans différents milieux réactionnels. Les comportements des précurseurs métalliques dé-

pendent essentiellement de l'atome central. Les métaux de transitions (titanium, zirconium ...) sont moins électronégatifs que le silicium, mais ils présentent un caractère plus électrophile que les précurseurs de silicium. On comprend alors que les alcoxydes de titane réagissent plus « rapidement » que ceux de silice lorsqu'ils sont en contact avec l'eau. Le choix d'un alcoxyde de titane comme précurseur permet alors de réaliser la génération *in situ* dans l'extrudeuse sans ajout de solvant et de catalyseur.

En effet, la synthèse de charges de dioxyde de titane par voie sol-gel en milieu solvant et polymère fondu a fait l'objet de plusieurs travaux. Nous avons cité les différentes voies de synthèse et les stratégies aboutissant à la formation de dioxyde de titane cristallin à des températures relativement basses. Nous nous sommes intéressés particulièrement à la génération *in situ* de ces particules dans le milieu polymère fondu.

La dernière partie a été consacrée à l'étude de certaines applications des matériaux composites polymères à base de dioxyde de titane. L'effet photocatalytique et antibactérien des particules de  $\text{TiO}_2$  a été mis en évidence afin d'envisager des applications auto-dégradation du polymère et d'emballage respectivement pour les matériaux composites ou hybrides à base de particules de  $\text{TiO}_2$ .

En résumé, ces travaux révèlent une amélioration de certaines propriétés (mécaniques, thermiques, bactéricides...) des composites PP/ $\text{TiO}_2$  mais rares sont les travaux qui ont étudié l'influence de la morphologie et la distribution des charges sur les propriétés finales pour des charges réellement nanométriques (<100nm). L'originalité de notre travail sera donc de générer *in situ* des charges inorganiques dans la matrice fondu par voie sol-gel afin de contrôler leur taille et leur agrégation pour apporter une réelle fonctionnalité du matériau nanocomposite.

**Référence**

- [1] C.F. Ou, M.C. Hsu, J Polym Res, 14, 373-378, 2007.
- [2] R.Y. Hong, H.P. Fu, J Appl Polym Sci, 105, 2176-2184, 2007.
- [3] D. Acierno, G. Filippone, Macromol. Symp, 247, 59-66 2007.
- [4] M. Pluta, M.A. Paul, J Polym Sci: Part B Polym Phys, 44, 299-311, 2006.
- [5] V.E. Yudin, G.M. Divoux, Polymer, 46, 10866-10872, 2005.
- [6] P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides, Progr Polym Sci, In Press, Corrected Proof, Available online 15 March 2010
- [7] S. Sinha Ray, M. Bousmina, Progr Mater Sci, 50, 962-1079, 2005.
- [8] I.P. He, H.M. Li, X. Y. Wang, Y. Gao, European Polymer Journal, 42, 1128-1134, 2006.
- [9] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Prog. Solid St. Chem, 18, 259-341, 1988.
- [10] Ugo Lafont, Thèse, Université Montpellier II, 2003, « Oxydes de titane mésoporeux : Synthèse, caractérisation et modification de surface ».
- [11] E. Dingsoyer, A. A. Christy, Progr. Colloid. Sci, 116, 67-73, 2000.
- [12] L.C. Klein, G. J. Garvey, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 32, 33-39, 1984.
- [13] B. Mougine, Thèse, Université Claude Bernard Lyon1, 2005, « Elaboration de matériaux nanocomposites polyamide 6,6/ silice par génération *in situ* de la charge organique au cours du procédé d'extrusion ».
- [14] E.A. Barringer, H. K. Bowen, Langmuir, 1, 420-428, 1985
- [15] B. E. Yoldas , J. Amer. Ceram. Soc., 65, 387-393, 1982.
- [16] B. E. Yoldas, J. Mater. Scien., 21, 1080-1086, 1986.
- [17] B. E. Yoldas, J. Mater. Scien., 21, 1087-1092, 1986.
- [18] E. A. Barringer and H. K. Bowen, Langmuir, 1, 414-420, 1985.
- [19] B. Fegley, P. White, H. K. Bowen, J. Amer. Ceram. Soc., 68, 1960-1968, 1985.
- [20] T. Ogihara, T. Ikemoto, N. Mitzunati, M. Kato, Y. Mitarai, J. Mater. Sci., 21, 2771-2774, 1986.
- [21] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, A. Vioux, M. Pauthe, J. Phalippou, J. D. Mackenzie et D. R. Ulrich , Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, Wiley, 1988.
- [22] G.L. Le Roux, J Mater Chem, 7, 843-851, 1997.
- [23] K. Kanie, T. Sugimoto, Chem Commun , 1584-1585, 2004.
- [24] X.P. Zhou, Z.F. Peng, Z.Q. Wang, X.Q. Wang, Colloid Journal, 70, 26-32, 2008.
- [25] C. Pighini, Thèse, Université de Bourgogne, 2007, « Synthèses de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> anatase à distribution de taille contrôlée».

- [26] P.D. Cozzoli, A. Kornowski, H. Weller, *J Amer Chem Soc*, 125, 14539-14548, 2003.
- [27] M.J. Jensen, A.A. Fuiere, *J Sol-Gel Sci and Tech*, 39, 229-233, 2006.
- [28] T. Wan, F. Feng, Y.C. Wang, *Polymer Bulletin*, 56, 413-426, 2006.
- [29] T. Wan, , Y.C. Wang, F. Feng, *J Polym Sci*, 102, 5105-5112, 2006.
- [30] P. C. Chiang, W. T. Whang, *Polymer*, 44, 2249-2254, 2003.
- [31] W.C. Liaw, K.P. Chen, *European Polymer Journal*, 43, 2265-2278, 2007.
- [32] S. Ivanovici, C. Rill, T. Koch, M. Puchbergera, G. Kickelbick, *New Journal of Chemistry*, 32, 1243–1252, 2008.
- [33] L.Y. Yu, H.M. Shen, Z.L. Xu, *J Appl Polym Sci*, 113, 1763-1772, 2009.
- [34] N. Wu, D. Shao, Q. Wei, Y. Cai, W. Gao, *J Appl Polym Sci*, 112, 1481-1485, 2009.
- [35] Q. Hu, E. Marand, *Polymer*, 40, 4833-4843, 1999.
- [36] R. Li, K. Nie, X. Shen, S. Wang, *Mater Letters*, 61, 1368-1371, 2007.
- [37] A. Di Gianni, S. Trabelsi, G. Rizza, M. Sangermano, H. Althues, S. Kaskel, B. Voit, *Macromol.Chem.Phys*, 208, 76-86, 2007.
- [38] P. Marques, T. Trindade, C. P. Neto, *Composites Science and Technology*, 66,1038–1044, 2006.
- [39] P. van Hal, M.M. Wienk, J.M. Kroon, W.J.H. Verhees, L. H. Slooff, W.J.H. van Gennip, P. Jonkheijm, R.A.J. Janssen, *Adv. Mater.* 15, 118-121, 2003.
- [40] J. Gutierrez, A. Tercjak, I. Mondragon, *J. Amer Chem Soc*, 132, 873-878, 2010.
- [41] V. Barlier, Thèse, Université Claude Bernard Lyon1, 2008, « Composites pour la conversion photovoltaïque élaborés par génération *in situ* de TiO<sub>2</sub> en film mince de Poly(N-vinylcarbazole) ».
- [42] Q. Dou, X. Zhu, K. Petre, D. E. Demco, M. Moller, *J Sol-Gel Technol*, 48, 51-60, 2008.
- [43] R. Sengupta, A. Bandyopadhyay, S. Sabharwal, T. K. Chaki, A. K. Bhowmick, *Polymer*, 46, 3343-3354, 2005.
- [44] G. Kickelbick, *Progr Polym Sci*, 28, 83-114, 2003.
- [45] S. S. Ray, M. Okamoto, *Progr Polym Sci*, 28, 1539-1641, 2003.
- [46] C.S. Wu, H.T. Liao. *J Appl Polym Sci*, 108, 2280-2289, 2008.
- [47] C.S. Wu, *J Appl Polym Sci*, 92, 1749-1757, 2004.
- [48] B.H. Phe, V. Bounor-Legaré, L. David, A. Michel. *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 31, 47-50, 2004.
- [49] V. Bounor-Legaré, C. Angelloz, P. Cassagnau, A. Michel, *Polymer*, 45, 1485-1493, 2004.

- [50] E. Rondeau, B. Mougin, V. Bounor Legaré, A. Michel, Submitted Polymer, 2010.
- [51] P. Van Nieuwenhuysse, Thèse, Université Claude Bernard Lyon1, 2008, « Synthèse de nouveaux ignifugeants par génération *in situ* de charge inorganique à base de phosphore en matrice polymère fondu ».
- [52] M. Miyauchi, Y. Li, H. Shimizu, Environ. Sci. Technol, 42, 4551-4554, 2008.
- [53] B.Ohtani, S. Shuji, S.I. Nishimoto, T. Kagiya, Polymer Degradation and Stability, 35, 53-60, 1992.
- [54] A. Kubacka, C. Serrano, M. Ferrer, H. Lunsdorf, P. Bielecki, M.L. Cerrada, M. Fernandez, M. Fernandez-Garcia, Amer Chem Soc, 7, 2529-2534, 2007.
- [55] A. Kubacka, M. Ferrer, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, Applied Catalysis B : Environnemental, 84, 87-93, 2008.
- [56] M.C. Henriette de Azeredo, Food research international, 42, 1240-1253, 2009.
- [57] K. Zerdin, M.A. Horsham, R. Durham, P. Wormell, A.D. Scully, Reactive functional polymers, 69, 821-827, 2009.
- [58] J.B. Kaper, J. P. Nataro, H.L.T. Mobley, Nature reviews Microbiology, 2, 123-140, 2004.
- [59] D.D. Whitt, A.A. Salyers, Bacterial Pathogenesis, 35, 1-134, 2002.
- [60] J.M.C. Robertson, J. Robertson, L.A. Lawton, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 175, 51-56, 2005.
- [61] A.G. Rincon, C. Pulgarin, Applied Catalysis B: Environmental, 44, 263-284, 2003.
- [62] A. Kubacka, C. Serrano, M. Ferrer, H. Lunsdorf, P. Bielecki, M.L. Cerrada, M. Fernandez, M. Fernandez-Garcia, J Amer Chem Soc, 7, 2529-2534, 2007.
- [63] A. Kubacka, M. Ferrer, M.L. Cerrada, C. Serrano, M. Sánchez-Chaves, M. Fernández-García, A. de Andrés, R. J. Jiménez Riobóo, F. Fernández-Martín, M. Fernández-García. Applied Catalysis B : Environmental, 89, 441-447, 2009.
- [64] Q. Cheng, C. Li, V. Pavlinek, P. Saha, H. Wang, J Appl Surface Sci, 252, 4154-4160, 2006.
- [65] W. Su, S.S. Wei, S.Q. Hu, J.X. Tang, Journal of Hazardous Materials, 172, 716-720, 2009.
- [66] Y. Liu, X. Wang, F. Yang, X. Yang, Microporous and Mesoporous Materials, 114, 431-439, 2008.

# CHAPITRE II

# PARTIE EXPERIMENTALE



Ce deuxième chapitre rassemble les caractéristiques des produits utilisés et les méthodes et techniques d'analyses expérimentales. Nous présenterons tout d'abord les produits chimiques, ces produits forment les bases sur lesquelles tout le corps des chapitres ultérieurs s'articulera. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à présenter les techniques utilisées.

## ***II.1 Caractéristiques des produits utilisés***

### ***II.1.1 Le milieu modèle***

Le critère de choix du milieu modèle, c'est-à-dire le milieu représentatif du polymère fondu, est basé sur trois critères principaux: i) sa structure chimique doit être proche et simuler la structure du polymère, ii) il doit permettre une large gamme de température d'étude et iii) il doit permettre un maximum de techniques d'analyse conventionnelles.

L'hexaméthyltétracosane 2.6.10.15.19.23 (squalane,  $C_{30}H_{62}$ ) a été choisi pour représenter les fonctions  $CH_2$  et  $CH_3$  du polypropylène.

***Tableau II.1. Structure et propriétés chimiques du squalane***

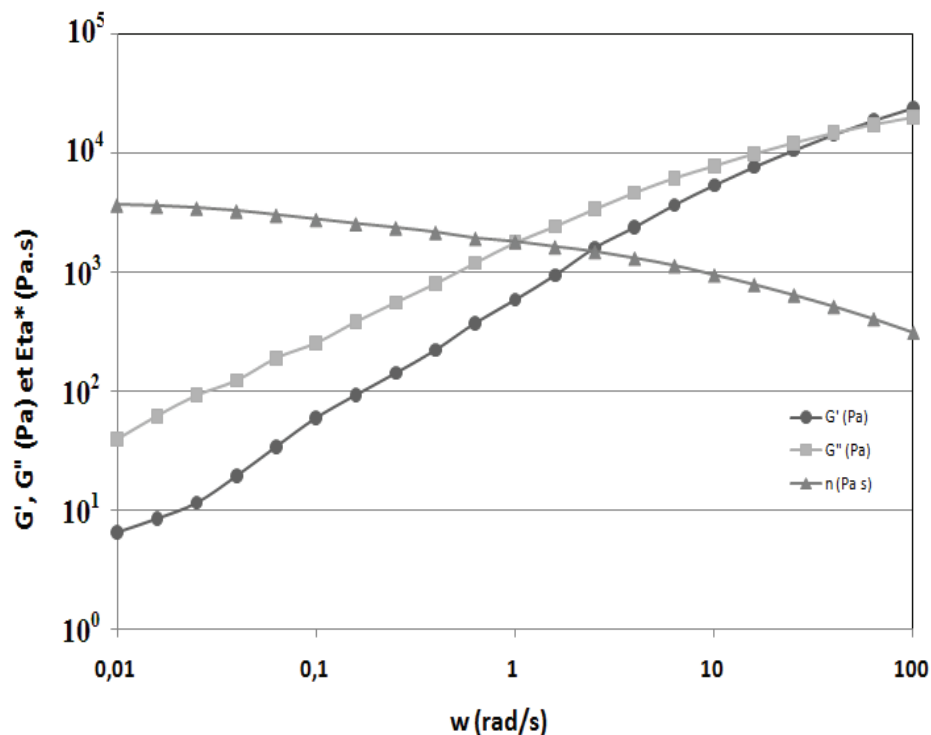
Composé	Formule	Fournisseur	Masse molaire	Température d'ébullition	Densité
Squalane	$C_{30}H_{62}$	ALDRICH	422,83 g/mol	215°C/(1mmHg)	0.809

En effet, le haut point d'ébullition de cet alcane permet d'étudier les réactions d'hydrolyse-condensations du précurseur de dioxyde de titane à hautes températures, aux environs de 200°C. En outre, sa faible masse molaire donne des solutions de faible viscosité  $\approx 10^{-3}$  Pa.s permettant ainsi d'analyser la cinétique de réaction par infra rouge.

### ***II.1.2 La matrice polymère (le polypropylène)***

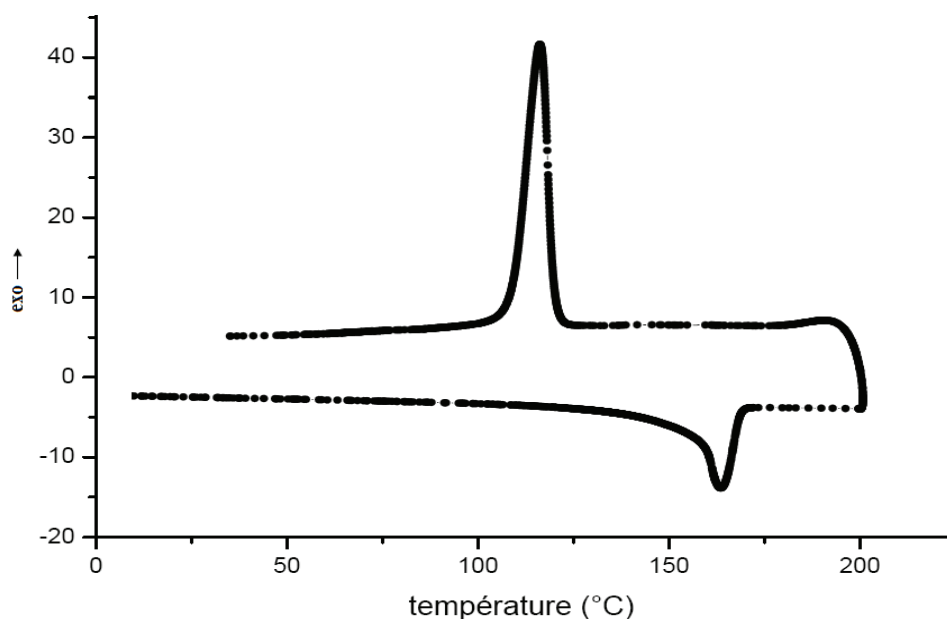
Le polypropylène utilisé est le HP 500N de chez Basell. Nous avons caractérisé certaines propriétés telles que le comportement rhéologique, son comportement thermique par DSC et la structure cristalline par DRX.

Le comportement rhéologique du PP HP 500N est représenté sur la **figure II.1**. Nous pouvons évaluer sa viscosité Newtonienne à  $3.7 \times 10^3$  Pa.s à  $T=200^\circ\text{C}$ .



*Figure II.1. Comportement rhéologique de la matrice polypropylène HP 500N après extrusion,  $T = 200^\circ\text{C}$ .*

L'analyse calorimétrique différentielle (**Fig II.2**) effectuée sur ce matériau révèle une plage de fusion large, débutant à  $162^\circ\text{C}$ , avec un maximum situé à  $163.5^\circ\text{C}$ . Ce pic correspond à une phase cristalline unique de type  $\alpha$ . La température de cristallisation se situe aux environs de  $115^\circ\text{C}$ .



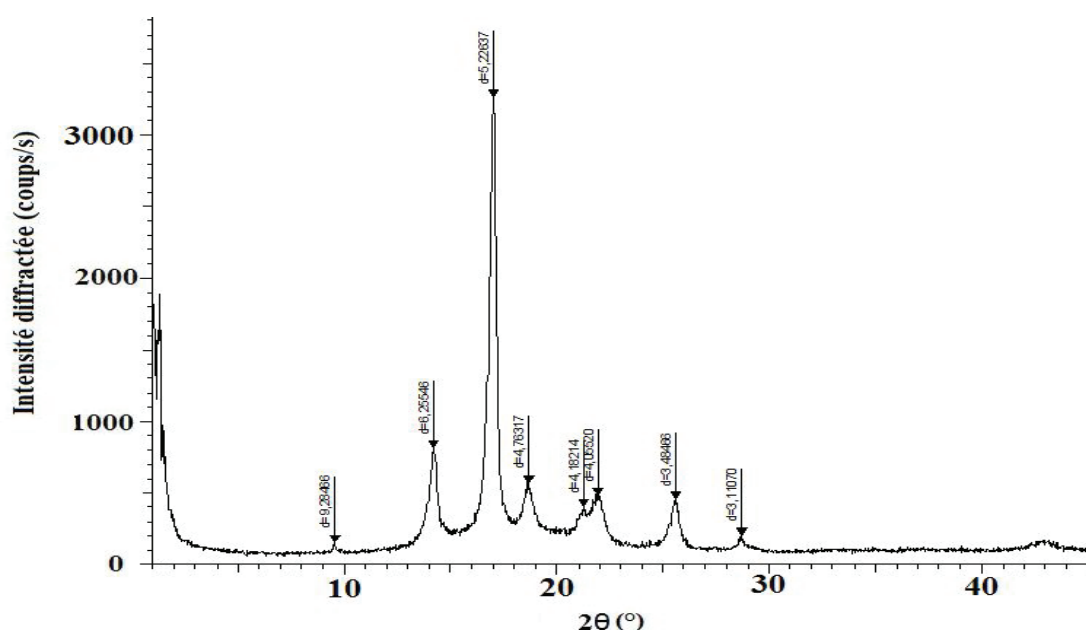
*Figure II.2. Comportement thermique de la matrice polypropylène HP 500N. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) à  $(10^\circ\text{Cmin}^{-1})$*

Les données cristallographiques de la matrice polypropylène sont résumées dans le **(tableau II.2)**.

**Tableau II.2.** Données cristallographiques de la matrice polypropylène.

	$\Delta H_c$ (Jg <sup>-1</sup> )	$\chi_c$ (%)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
PP	98.3	47	115°C	163.5

D'autres informations relatives à la structure cristalline sont obtenues par diffraction des rayons X. Nous pouvons, comme présenté sur la **figure II.3**, relier les pics de diffractions aux plans cristallins du polypropylène.



**Figure II.3.** Structure cristalline de la matrice polypropylène, spectre de diffraction aux rayons X aux grands angles de la matrice polypropylène HP 500N.

Tous les plans observés correspondent à la phase  $\alpha$  du polypropylène. Ce spectre de diffraction va servir par la suite comme référence. L'analyse DRX a été effectuée sur des plaques pressées, après passage de l'état fondu et refroidissement avec maintien de la pression pendant 2 min.

### II.1.3 Le précurseur de charge (tétra-n-butoxyde de titane)

Le précurseur de charge utilisé est le tétra-n-butoxyde de titane 97% (Ti(n-OBu)<sub>4</sub>) de chez ABCR. Ce précurseur présente les caractéristiques suivantes **(tableau II.3)** :

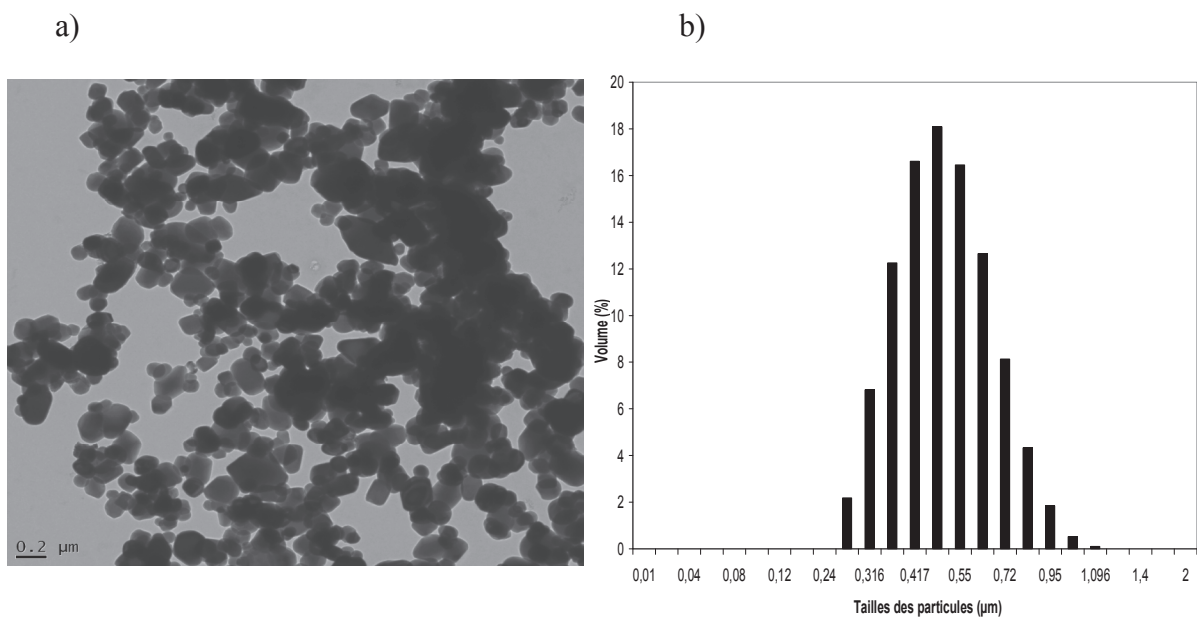
**Tableau II.3.** Caractéristique du tétra-n-butoxyde de titane.

	Fournisseur	Masse molaire	Température d'ébullition
Tétra-n-butoxyde de titane	ABCR	340.35 g.mol <sup>-1</sup>	350°C

Le tétra-n-butoxyde de titane (Ti(n-OBu)<sub>4</sub>) est un précurseur très réactif, la réaction d'hydrolyse se déroule selon les conditions expérimentales en quelques secondes. Cette réaction est très exothermique. Cependant les réactions d'hydrolyse-condensation peuvent être contrôlées en jouant par exemple sur le rapport  $h = \frac{[H_2O]}{[alcoxyde]}$  ainsi que sur la concentration des réactifs [1,2].

#### II.1.4 Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> (anatase) LO-CR-K de chez SACHTLEBEN est utilisé comme particules de référence. Ces charges présentent une densité de 3.9 g.cm<sup>-3</sup>. La distribution de tailles de ce composé est représentée dans la **figure II.4**. La taille des particules joue un rôle primordial dans la qualité et les caractéristiques des matériaux composites préparés par simple mélange des charges et la matrice polymère. Ce dioxyde de titane présente un diamètre moyen en volume égale à 0.55 µm et une surface spécifique de 11.7 m<sup>2</sup>/g.



**Figure II.4.** Morphologie des particules de dioxyde de titane commercial (anatase): a) par microscopie électronique à transmission b) par analyse granulométrique

## II.2 Techniques utilisées

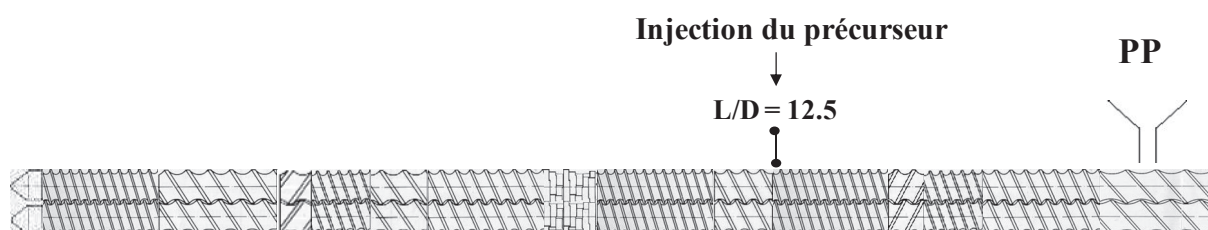
### II.2.1 Transformation à l'état fondu

L'objet de cette partie est de décrire les outils de mise en œuvre utilisés pour réaliser les matériaux nanocomposites par génération *in situ* et mettre l'accent sur leurs spécificités et leurs principes de fonctionnement.

#### a. Extrudeuse bi-vis

Au cours de cette thèse l'extrudeuse employée est une Leistritz LSM 30-34,  $D=34$  mm,  $L/D=34$  bi-vis, utilisée en mode co-rotatif. Cette extrudeuse est divisée en 10 zones égales chacune équipée de système individuel de contrôle de température. Elle est également équipée de deux pompes liquides (pompes généralement utilisées en HPLC) qui assurent l'injection contrôlée de liquide (précurseur de charge, dans notre cas le tétra-n-butoxide de titane).

Le profil de vis conçu pour la synthèse *in situ* de matériaux composites est représenté sur la **figure II.5**. Ce profil comporte des éléments de vis à pas inverse qui assurent une fusion très rapide du polymère avant l'injection du précurseur en s'opposant à l'écoulement vers l'aval de la machine. Les vis à pas direct assurent le transport de la matière fondue alors que les éléments malaxeurs (5 disques d'épaisseur 7.5 mm chacun) assurent le malaxage du mélange polymère/ précurseur.



**Figure II.5.** Profil de vis utilisé pour la génération *in situ* de dioxyde de titane dans des matrices polymère fondues.

#### b. Préparation des nanocomposites polymères PP/TiO<sub>2</sub>

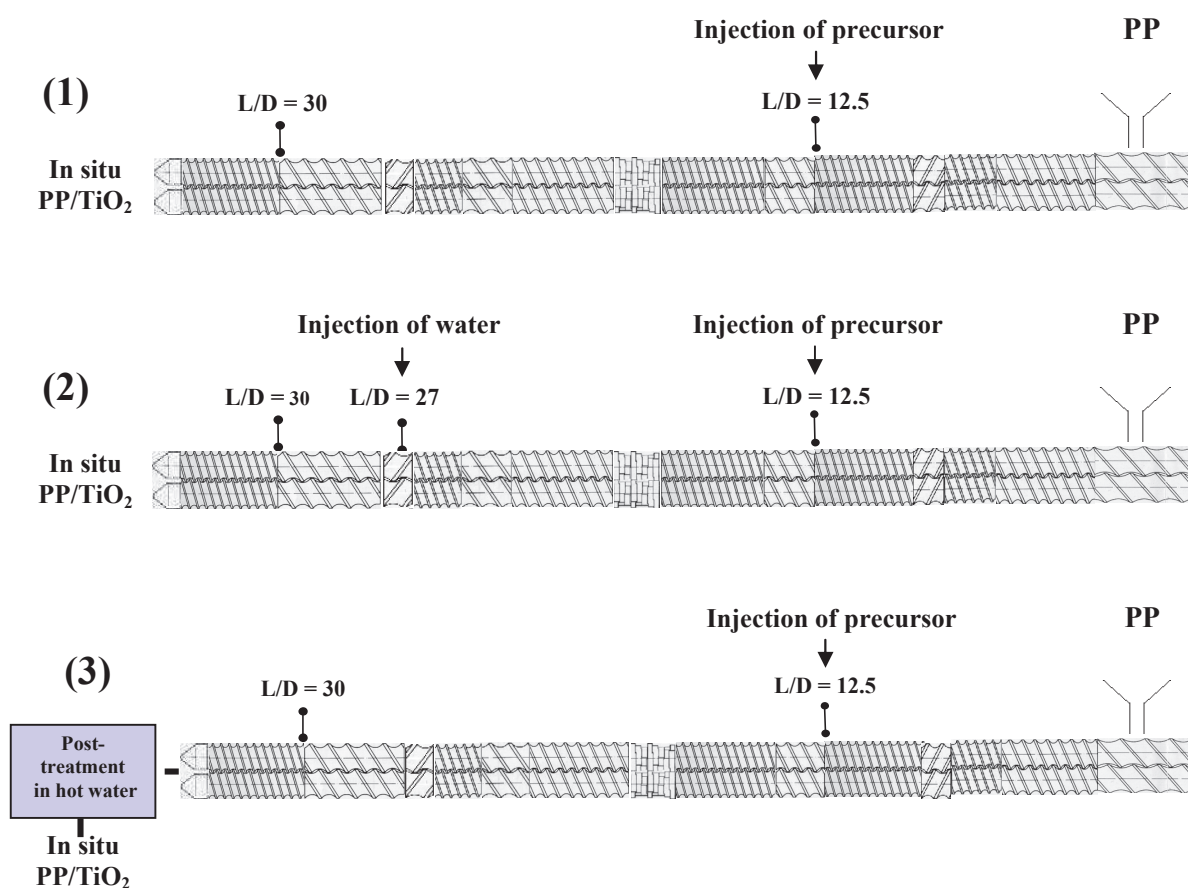
Trois méthodes, comme illustrées sur la **figure II.6**, ont été utilisées pour préparer les échantillons PP/TiO<sub>2</sub>. Quelle que soit la méthode, le précurseur a toujours été injecté à  $L/D = 12.5$  dans une zone de transport de l'extrudeuse où le PP est à l'état fondu.

Méthode (1) : L'échantillon est directement prélevé en sortie de la filière pour analyse. En fait on suppose que l'eau présente dans le milieu (humidité ambiante et l'eau adsorbée sur les granulés du PP) est suffisante pour amorcer les réactions d'hydrolyse-condensations dans

l'extrudeuse. Les résultats montreront que le taux de conversion des réactions d'hydrolyse-condensation obtenu par cette méthode atteint environs (60%). Deux méthodes suivantes ont également été développées pour augmenter le taux de conversion des réactions d'hydrolyse-condensations du tétra-n-butoxyde de titane.

Méthodes (2): Un flux d'eau est injectée (débit=5 ml/min) dans l'extrudeuse à  $L/D=27$ . Un taux de conversion élevé (>95%) a été obtenu. Néanmoins, les analyses microscopiques montrent une taille de particules inorganiques plus importante que celle obtenue par la voie (1). Cette méthode n'a pas été optimisée dans cette étude.

Méthode (3) : Le procédé d'extrusion réactive est le même que celui décrit dans la méthode (1). La différence notable avec la méthode (1) est que les échantillons prélevés en sortie de filière ont subi un post-traitement d'hydrolyse-condensations par immersion dans l'eau à 80°C pendant 72h.



*Figure II.6. Méthodes de préparation des nanocomposites polymères PP/TiO<sub>2</sub>.*

Pour les raisons que nous évoquerons au chapitre (IV), nos études dans ce mémoire porteront essentiellement sur les nanocomposites élaborés via la méthode (3).

Enfin, tous ces échantillons ont été pressés à 200 °C pendant 2 min pour préparer des plaques de 1 mm d'épaisseur. Les échantillons sont ensuite découpés sous forme de disque de 25 mm pour les essais de rhéologie.

## *II.2.2 Techniques de caractérisation*

### **II.2.2.1 Caractérisation de la morphologie**

Les méthodes de caractérisation de la morphologie des nanocomposites peuvent être groupées en quatre catégories [6].

#### **a. Microscope électronique à balayage (MEB)**

Les échantillons ont été cryofracturés dans l'azote liquide, afin d'avoir une surface la plus lisse possible, après rupture fragile. Cette surface a ensuite été recouverte d'un dépôt homogène d'or de 15 à 20 nm par métallisation plasma. Les échantillons polymères ont été ensuite analysés par microscope électronique à balayage sur un modèle MEB Hitachi S800, microscope à émission de champ à cathode froide. Les expériences ont été menées avec des tensions d'accélération des électrons entre 15 et 20 KV afin d'avoir la meilleure résolution pour chaque échantillon.

#### **b. Microscope électronique en transmission (MET)**

Les observations de microscopie électronique ont été réalisées au centre microscopie de l'Université Claude Bernard Lyon1.

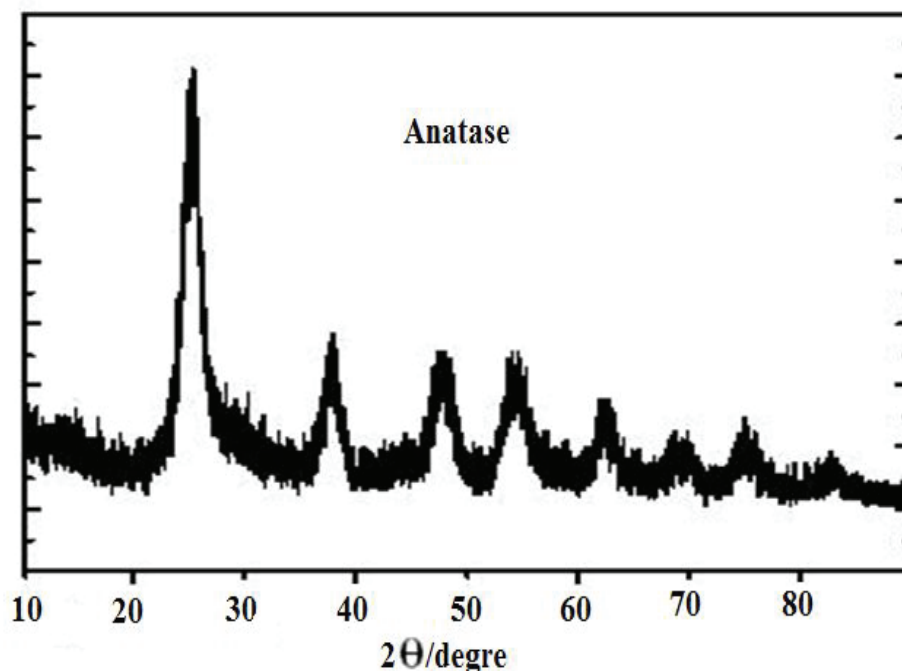
Les échantillons ont été tout d'abord ultra-microtomés en lamelles de 70 nm d'épaisseur à très basse température (-100°C), i.e. en dessous de la température de transition vitreuse de l'échantillon à analyser afin de ne pas déformer et orienter ou modifier la distribution des charges dans la matrice polymère. Les lamelles sont ensuite déposées sur des grilles en cuivre (Mesh 300). Pour certains échantillons, les lamelles ont été marquées avec l'oxyde de ruthénium.

L'observation est effectuée avec un microscope électronique en transmission (MET) TEM philips CM 120.

Ces coupes microtomiques et les observations ont été effectuées par nous même après formation spécifique au centre microscopique de l'Université de Lyon 1.

### II.2.2.2 Diffraction des rayons X aux grands angles

La diffraction des rayons X sur un échantillon polymère, une poudre ou un matériau composite aux grands angles permettra de connaître les différentes phases cristallines présentes dans le matériau. Dans le diffractogramme ci-dessous (**Fig II.7**) sont représentés par exemple les pics caractéristiques de la phase anatase du dioxyde de titane.



**Figure II.7.** Diffractogramme RX du dioxyde de titane sous forme anatase

Les diffractogrammes obtenus nous renseignent sur l'arrangement et la structure cristalline des échantillons polymères chargés par du dioxyde de titane (anatase) et dioxyde de titane généré *in situ*. Il est également possible grâce à ces diffractogrammes d'évaluer la taille du domaine diffractant selon une direction de l'espace réciproque (hkl). Cette évaluation peut se faire en appliquant la formule de Scherrer [7]. Ce calcul fait intervenir la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction. La formule de Scherrer permet d'obtenir la taille des particules T (Å) en fonction d'un pic hkl de la façon suivante :

$$T_{hkl} = \frac{K\lambda}{\sqrt{(L^2 - l^2)} \cdot \cos \theta}$$

Avec, K la constante de Scherrer = 0,9,  $\lambda$  la longueur d'onde = 1,789 Å,  $\theta$  l'angle de diffraction du pic hkl (en  $\theta$ ), L la largeur à mi-hauteur de la raie hkl exprimée en radian, l la largeur à mi-hauteur provenant de la contribution de l'appareillage ( $4,66 \cdot 10^{-3}$  rad).

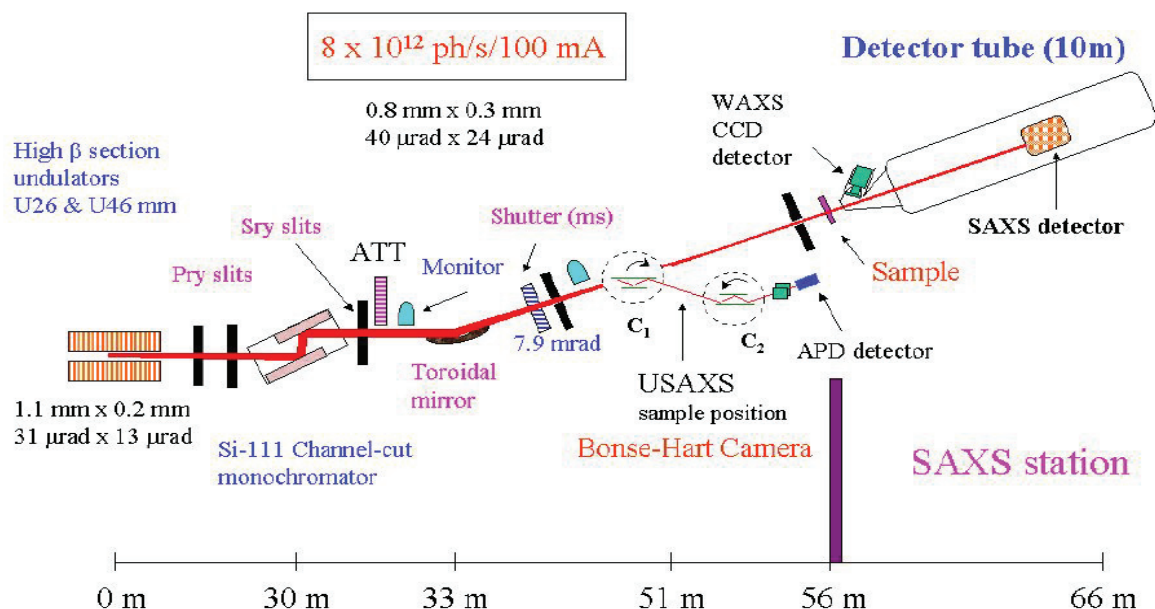


Les deux difficultés de ce calcul résident dans l'évaluation de la contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies ( $I$ ) et à une bonne estimation de la largeur des raies à mi-hauteur ( $L$ ).

Les expériences ont été effectuées avec un diffractomètre DRON-2, 0, en utilisant la radiation  $\text{CoK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ ).

### II.2.2.3 Diffusion des rayons X aux petits angles

Toutes les expériences ont été réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), à Grenoble, sur la ligne D2AM du synchrotron. Les mesures sont effectuées en utilisant une source de rayon X générée à partir d'un faisceau d'électron accéléré ( $10^4$  fois plus intense que la source d'un appareil classique de laboratoire (*Fig II.8*) [8]).



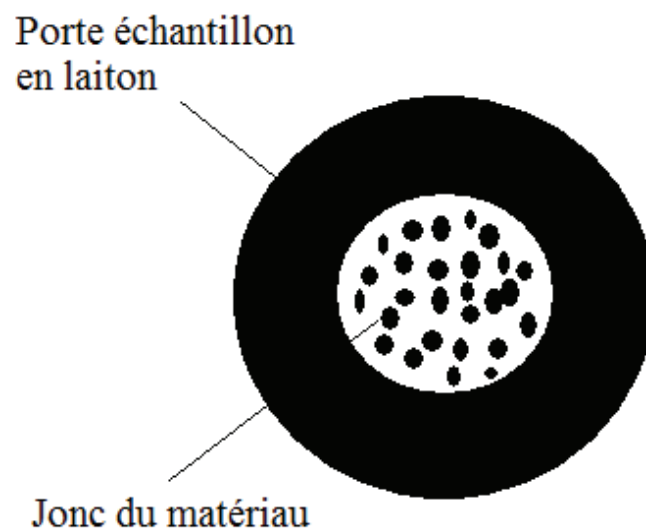
*Figure II.8.* Description du dispositif Synchrotron de diffusion des rayons X de la ligne D2AM

L'accélération des électrons génère un rayonnement X tangent à leur trajectoire. La longueur d'onde du faisceau est de  $0.77 \text{ \AA}$ . L'image est recueillie et traitée de manière informatique (normalisation, soustraction de la cellule vide et de la distorsion du détecteur). Après moyenne azimutale, les fichiers permettent finalement d'avoir accès à l'intensité diffusée (nombre de photons) en fonction du canal du détecteur, i.e nombre de pixels par rapport au centre de l'image (proportionnel au vecteur de diffusion  $q$ ).

### a. Dispositif expérimental

Trois types d'échantillons ont été analysés :

- les films : analyse à la température ambiante, par un simple collage sur le porte-échantillon.
- Les joncs : analyse à haute température (**Fig II.9**), (200°C pour n'observer que la contribution de la phase inorganique)
- Des suspensions du précurseur de charge (tétra-n-butoxyde de titane) ou de dioxyde de titane dans le milieu modèle squalane (pour les tests de cinétique)



*Figure II.9. Coupe transversale d'un porte échantillon pour des joncs de polymère*

### b. Interprétation des courbes de diffusion

On présente en coordonnées logarithmiques l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion  $q$ , définie par la formule suivante :

$$I \propto (q^{-\alpha}), \quad \text{avec } I : \text{l'intensité diffusée.}$$

$$\alpha : \text{Coefficient de dimension fractale.}$$

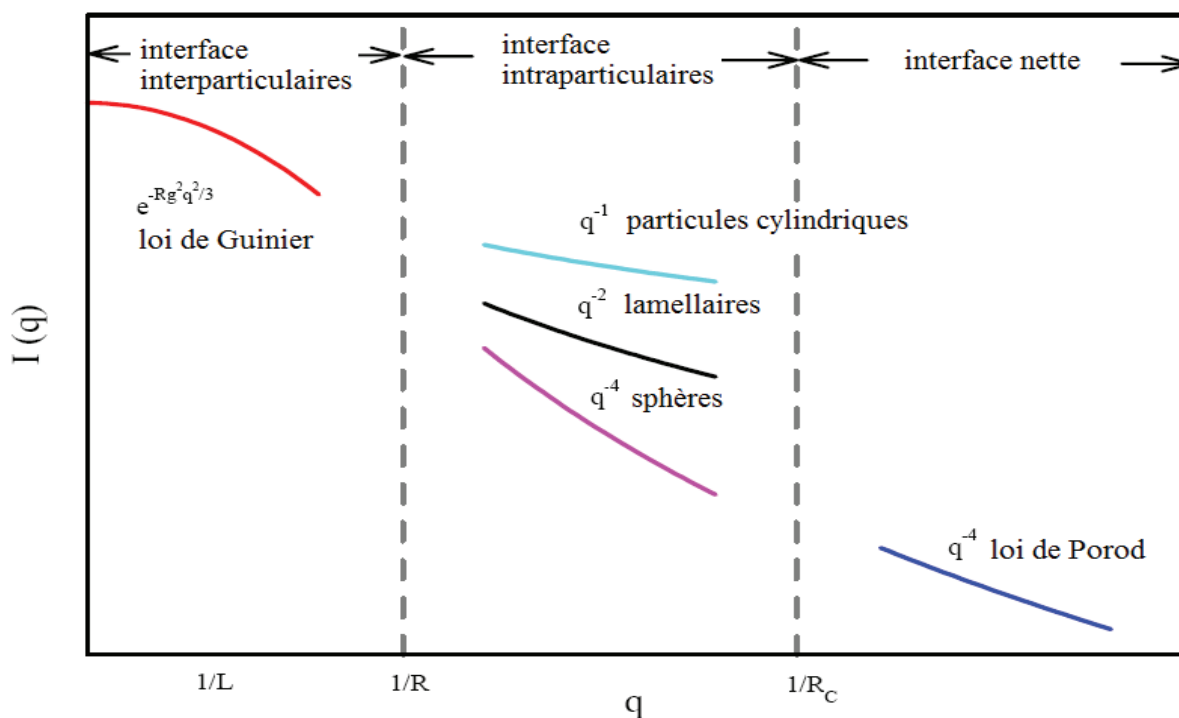
$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta, \quad \text{avec } \theta : \text{angle de diffusion}$$

$$\lambda : \text{Longueur d'onde du rayon X synchrotron}$$

Ainsi les grandes valeurs de  $q$  reflètent de la diffusion par des petites tailles et inversement. L'interprétation des courbes de diffusion est récapitulée dans la **figure II.10**.

- (1) dans la zone de Guinier (pour les faibles valeurs de  $q$ ), l'interférence inter particulaire n'est pas négligeable pour la plupart des solutions, même pour les solutions diluées.

- (2) Pour les valeurs intermédiaire de  $q$ , la résolution spatiale est améliorée, et des corrélations à l'intérieur des particules sont observées, c.-à-d., la diffusion est proportionnelle à la forme des particules dans cette zone. Une fonction de la forme  $q^{-1}$  implique une forme cylindrique de particules et  $q^{-2}$  implique une forme lamellaire et  $q^{-4}$  implique la forme sphérique.
- (3) Pour  $q$  supérieur à 4, ou zone de Porod, l'interface particule polymère est considérée comme interface nette.



*Figure II.10. Allure générale des courbes de diffusion des rayons X d'un matériau composite.*

#### II.2.2.4 Infra Rouge – Transformée de Fourier (FT-IR)

Cette technique a été utilisée pour quantifier la cinétique des réactions d'hydrolyse condensations du tétra-n-butoxyde de titane. Les mesures ont été effectuées avec un Magna-IR spectromètre équipé d'un dispositif chauffant à température contrôlée (de 100 à 250°C), les analyses ont été effectuées avec 32 scans et une résolution de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Ces analyses ont été précédées par une étape de préparation des pastilles KBr qui ont servi comme background et comme support pour les solutions étudiées.

#### II.2.2.5 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse très attractive de par son aspect non destructif, elle est complémentaire dans certains cas à l'étude par FTIR. Le processus de la diffu-

sion Raman permet l'analyse de différents systèmes tels que : les solides cristallins, amorphes ou contenant des nanostructures. Dans notre étude nous avons utilisé un spectromètre Raman de type Perkin Elmer.

La spectroscopie Raman a été utilisée dans ce travail pour l'analyse structurale et la détermination de la structure finale de la matrice polypropylène, du dioxyde de titane (anatase) et générées *in situ* dans la matrice polymère. Des films de 100  $\mu\text{m}$  ont été préparés pour cette analyse structurale.

### II.2.2.6 Analyse XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy)

Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'un Instruments PHI Quantera SXM au sein du laboratoire SCIENCE ET SURFACE à Ecully Lyon. Les spectres ont été réalisés avec la neutralisation et ont été récalés en énergie d'après la composante aliphatique C-C/C-H du carbone centrée à 285 eV.

La décomposition des spectres a été réalisée grâce au logiciel Multipak (PHI). L'aire sous le pic est déterminée après soustraction du fond continu de type Shirley et les spectres de C, O, N, Ti et Si ont été décomposés avec la forme de type Gauss Lorentz.

### II.2.2.7 Etude rhéologique et mesures viscoélastiques

Les caractéristiques viscoélastiques ont été déterminées à l'aide d'un spectromètre mécanique le RMS 800 de Rheometrics. Les échantillons sous forme de disques de différents diamètres sont découpés à l'emporte pièce dans les plaques de 1mm d'épaisseur. Chaque disque échantillon est ensuite placé entre les plateaux préalablement chauffés du rhéomètre, fonctionnant sous flux d'azote afin d'éviter l'oxydation thermique des échantillons. L'échantillon est sollicité en isotherme selon un mode de déformation oscillatoire et linéaire dans le domaine de fréquence allant de  $10^{-2}$  à  $10^2$  rad/s.

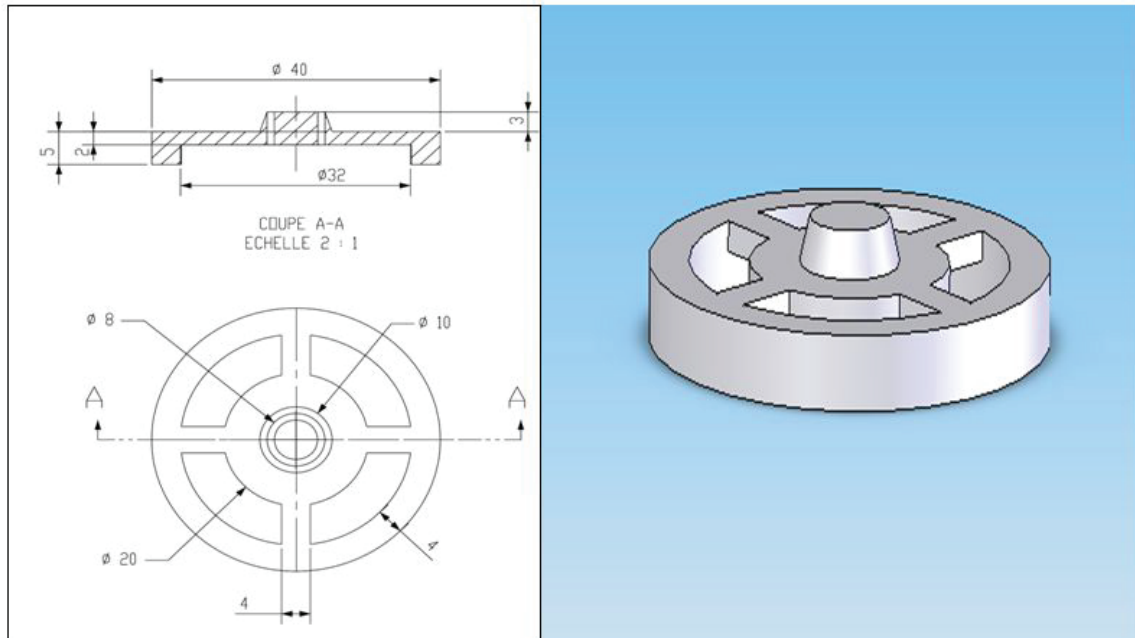
L'appareil permet de mesurer le module complexe de cisaillement  $G^*(\omega)$ ,

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + j G''(\omega) \quad \text{avec} \quad G'(\omega): \text{module élastique} \\ G''(\omega): \text{module visqueux}$$

Concernant la partie cinétique, les propriétés viscoélastiques ont été mesurées à l'aide du rhéomètre (AR 2000). Les mesures ont été faites en mode dynamique et nous avons utilisé une géométrie anneau spécifique représentée dans **la figure II.11**. Le choix de cette géométrie permet d'augmenter la surface de contact air (humidité)/échantillon par rapport au volume de l'échantillon sollicité. L'épaisseur de l'échantillon (en solution) est de l'ordre de 0.2 mm.

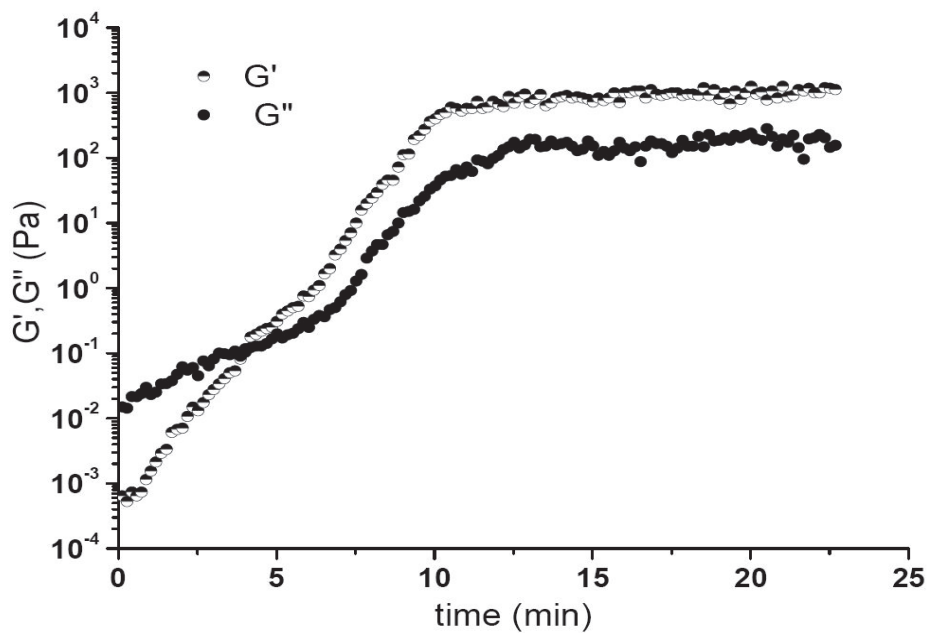
Pour tromper le logiciel d'acquisition ne présentant pas ce type de cellule, cette géométrie a été étalonnée par un calcul du diamètre équivalent afin de mesurer les modules réels.

$$\phi_{\text{équivalent}} = \sqrt[4]{(40)^4 - (32)^4} \approx 35\text{mm}$$



*Figure II.11. Nouvelle géométrie de type anneau*

La [figure II.12](#) montre un exemple de mesure rhéologique effectuée avec cette géométrie, le test consiste à mesurer la cinétique des réactions d'hydrolyse-condensations du tétra-*n*-butoxyde de titane dans le milieu modèle (squalane) à une température de 200°C.

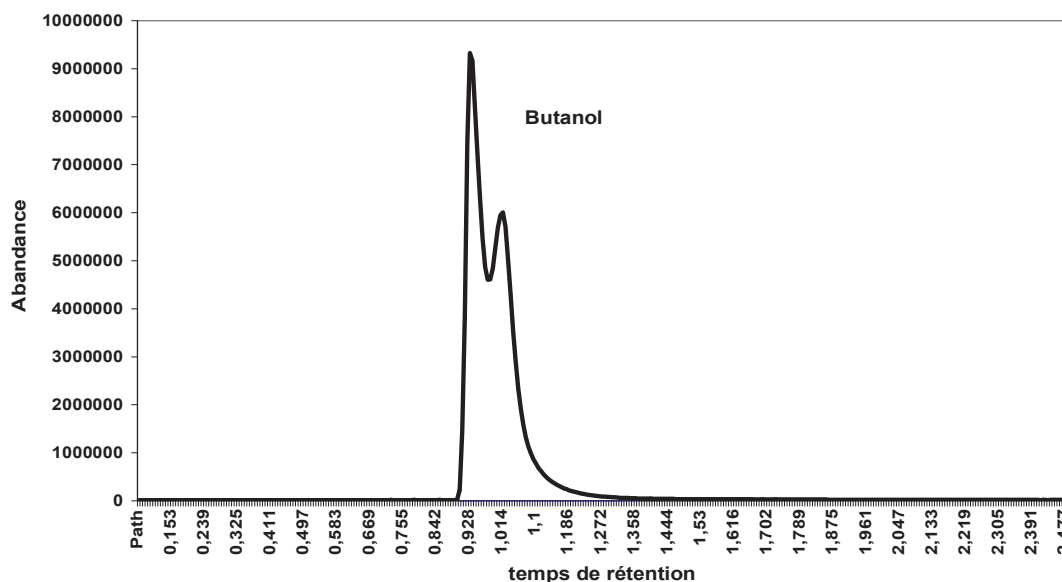


*Figure II.12. Variation des modules élastique ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ ) en fonction du temps pour 20 % en masse du tétra-*n*-butoxyde de titane dans le squalane à 200°C.*

### II.2.3 Couplage ATG-GC-MS

L'objectif ici est de déterminer le taux de conversion des réactions d'hydrolyse-condensations du précurseur de dioxyde de titane. Ce taux de conversion a été évalué en mesurant la quantité de butanol résiduel dans les échantillons préparés par les méthodes exposées précédemment en utilisant la technique ATG-GC-MS. Cette technique est basée sur un couplage d'un appareil ATG (TAQ600), un appareil chromatographique Agilent de type 6890N et un spectromètre de masse Agilent MS 5973N. L'appareil de couplage est fourni par ILS. Le chromatographe fonctionne sous courant de H<sub>2</sub> (1mL/min) avec une colonne capillaire polaire de diphényldiméthylpolysiloxane (phase G27 de l'USP) : film interne de 0.25µm, diamètre 0.25mm et 30m de longueur. La température du four varie entre 40 et 100°C, et l'injecteur est à 250°C. Le détecteur fonctionne à T= 230°C et P = 80 mTorr. L'échantillon est chauffé à 100°C/min de température ambiante à 450°C et les volatiles qui se dégagent sont dirigés vers le chromatographe afin de détecter en particulier le butanol issu du tétra-n-butoxyde de titane qui n'a pas réagi ou du butanol piégé dans l'échantillon.

La **figure II.13** montre un pic caractéristique du butanol d'un échantillon préparé par voie sol-gel en matrice polypropylène fondu d'un nanocomposite PP/TiO<sub>2</sub> (200 trs/min, 3kg/h et 20 % en masse du précurseur injecté). Ce pic correspond à un intervalle de mesure (temps d'acquisition) de 4 min.



**Figure II.13.** Chromatogramme obtenue pour l'analyse d'un échantillon contenant du tétra-n-butoxyde de titane non réagi.

L'intégration de ce pic est réalisée pendant toute la durée de mesure (ie : jusqu'à la disparition totale du butanol). La courbe d'étalonnage est tracée en intégrant les ions spécifiques du buta-

nol pur. La concentration en butanol pur est calculée en référence à une courbe d'étalonnage mesurée pour une gamme de concentration correspondante à la teneur en précurseur dans l'échantillon. Un logiciel de calcul, nous a permis d'estimer les taux de conversion final pour chaque échantillon.

#### ***II.2.4 Logiciel de simulation : Ludovic®***

C'est un logiciel développé pour la simulation du procédé d'extrusion réactive à partir d'un modèle mécanique 1D simple, établi en collaboration entre l'INRA (Nantes) et le CEMEF (Ecole des Mine de Paris) [9]. Ce logiciel est maintenant commercial mais nos travaux ont été développés en collaboration directe avec le groupe de Bruno Vergnes du CEMEF dans le cadre du projet européen MULTIHYPBRIDS.

Ludovic® permet le traitement et l'analyse de différentes variables interne du procédé d'extrusion (température, pression cisaillement) et des propriétés rhéologiques et thermo-physiques pour fournir une réponse optimale aux problématiques liées au procédé d'extrusion bi-vis, tout en minimisant les phases de tests et de mises au point coûteuses (en temps, matière et énergie).

Il permet de modéliser globalement le procédé d'extrusion bi-vis et donne accès aux valeurs moyennes des principaux paramètres de l'écoulement, pour une configuration de vis et des conditions opératoires données: pression, temps de séjour, taux de remplissage, taux de cisaillement, déformation. L'approche théorique sur laquelle est basée ce logiciel consiste en un modèle 1D newtonien équivalent, stationnaire, utilisant l'approximation du fourreau tournant et des vis fixes. La modélisation des écoulements est réalisée séparément pour chaque type d'élément et est organisée en modules, chaque module correspondant à un type particulier d'élément de vis, pas direct rempli (sous pression), pas direct non rempli (sans pression), pas inverse, éléments malaxeurs mono, bi ou trilobes, contre-filets. La mise en série des différents modules conduit à un modèle d'ensemble de la machine. Les paramètres obtenus sont des valeurs moyennes de taux de cisaillement, viscosité, température, pression, taux de conversion dans le cas de l'extrusion réactive.

Dans sa version extrusion réactive, ce logiciel a besoin de connaître les cinétiques chimiques des réactions mises en jeu dans l'extrudeuse. Ainsi, les cinétiques des réactions d'hydrolyse-condensations déterminées en milieu modèle ont été utilisées pour la modélisation du procédé à l'aide de ce logiciel. Ainsi les équations cinétiques de la conversion de la forme:

$$\chi = \chi_{\infty} [1 - \exp(-kt)]$$

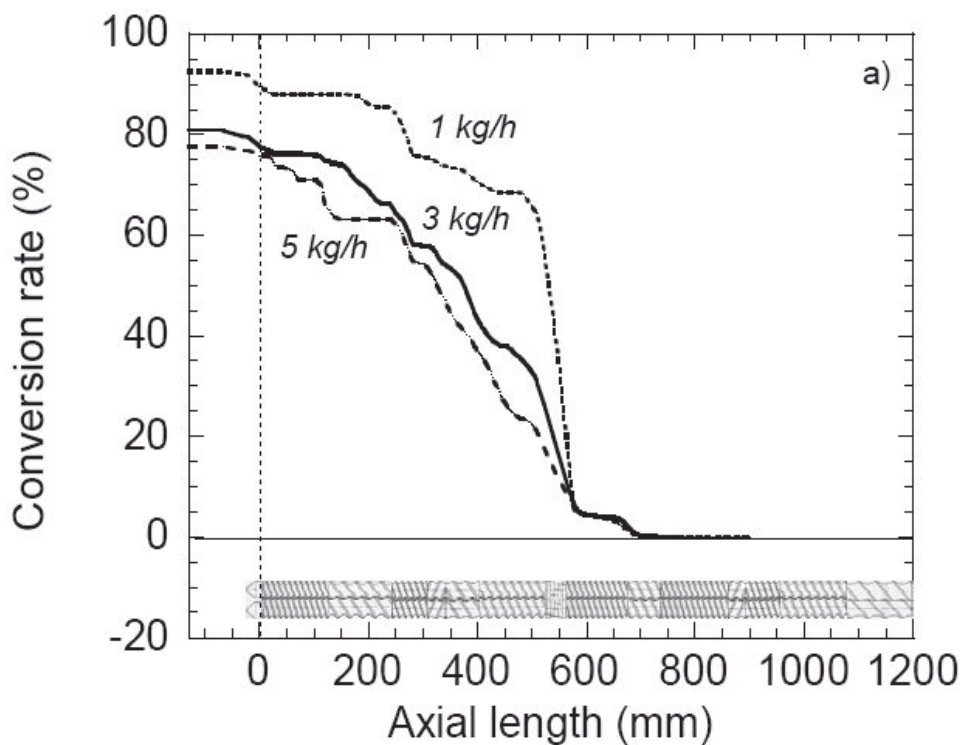
Où  $k$  est la constante cinétique de la réaction ( $k = k_0 \exp(-\frac{E}{RT})$ ) ont été introduites dans le logiciel. Le détail de ces lois cinétiques est donné dans le chapitre III de ce manuscrit.

D'un point de vue rhéologique, nous avons supposé que la viscosité du milieu était celle de la matrice polypropylène. La loi de Carreau-Yasuda a été utilisée pour décrire ce comportement rhéologique.

$\eta = \eta_0 a_T \left(1 + (\lambda \dot{\gamma} a_T)^a\right)^{\frac{m-1}{a}}$  avec  $a_T$  décrivant la dépendance de la viscosité en fonction de la température  $a_T = \exp\left(\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$

$\eta_0 = 4000$  Pa.s Viscosité de la matrice polypropylène à  $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $a = 0.32$ ,  $\lambda = 0.05$  s.

Dans notre cas, Ludovic® a été utilisé pour prédire les taux de conversion en sortie de filière afin de les comparer aux valeurs expérimentales. Notons toutefois que ce logiciel permet de simuler la cinétique de réactions tout au long des vis en fonction des conditions opératoires (débit, vitesse de rotation des vis et pourcentage de précurseur injecté) comme montré par exemple dans la **figure II.14**.



**Figure II.14.** Simulation du procédé d'extrusion réactive par le logiciel Ludovic : Evolution du taux de conversion du précurseur le long des vis pour différents débits ( $N = 200$  trs/min, 10 % en masse de précurseur)



**Référence**

- [1] A. Ponton, S. Warlus, P. Griesmar, J. Coll & Interf Sci, 249, 209-216, 2002.
- [2] A. Ponton, S. Barboux-Doeuff, C. Sanchez, J. Non-Cryst. Solids 351, 45–53, 2005.
- [4] O.S. Carneiro, J.A. Covas, Polymer testing, 23, 925-937, 2004.
- [5] B. Vergnes, M. Chapet, Tech Ing AM 3, 653, 1-26, 2001.
- [6] L.F. Drummy, H. Koerner, B.L. Farmer, R.A. Vaia, In CMS Workshop Lectures, 15, 97-140, 2007.
- [7] Scherrer, P, Gotting. Nachr, 2, 98-100, 1918.
- [8] [http:// www.esrf.fr/exp\\_facilities/ID2](http://www.esrf.fr/exp_facilities/ID2).
- [9] Vergnes B, Della Valle G, Delamare L., Poly Eng Sci, 38, 1781-17929, 1998.

# CHAPITRE III

## Hydrolysis-Condensation reactions of Titanium n-butoxide in Squalane and Molten Polymer Media

Article soumis en mai 2010 au journal : Journal of Sol-  
Gel Science and Technology

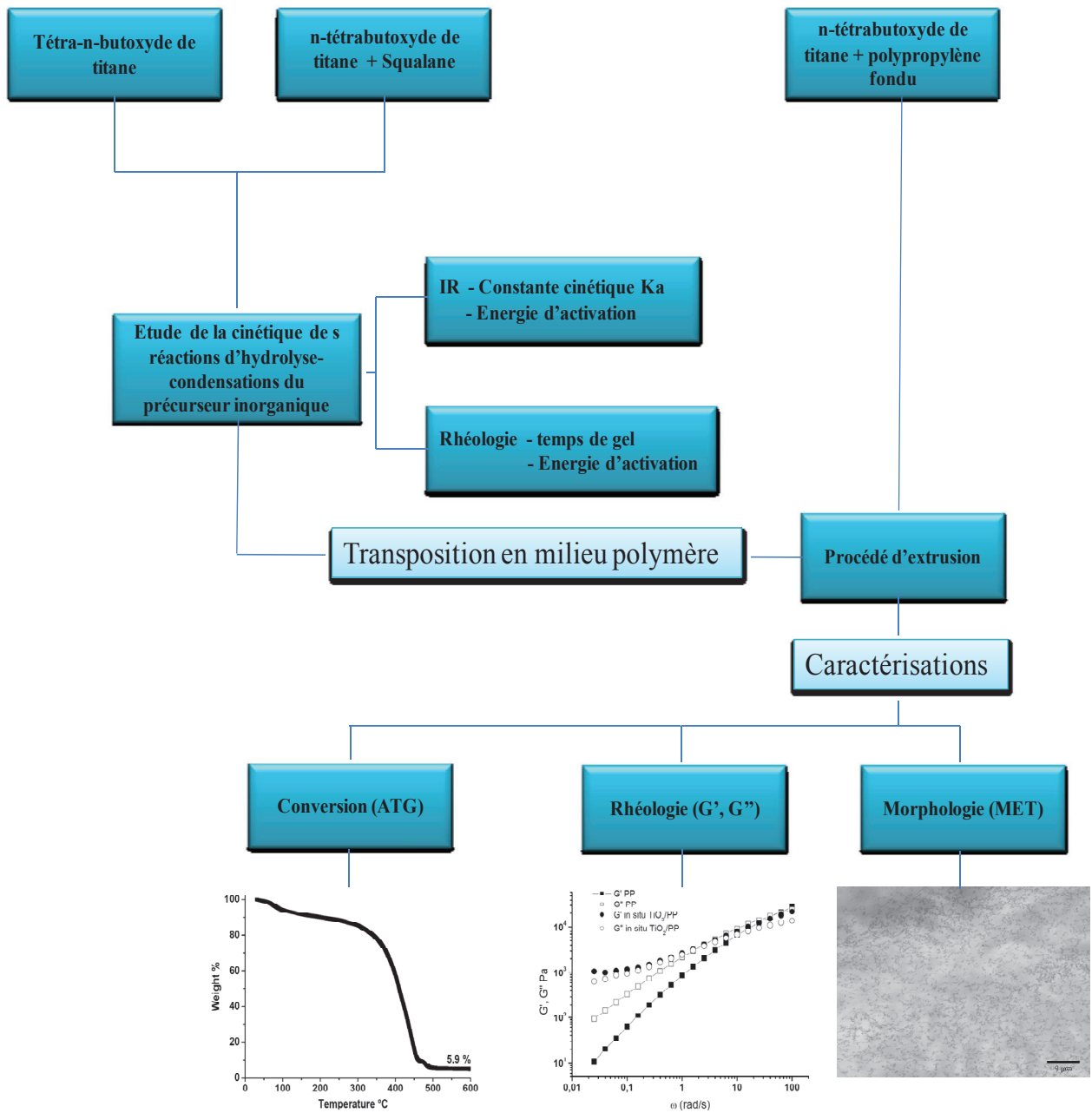
W. Bahloul, V. Bounor-Legaré, G. Seytre, P. Cassagnau

*Université de Lyon, France, F-69003, Université de Lyon 1, France, F-69622, CNRS  
UMR5223, Ingénierie des Matériaux Polymères : Laboratoire des Matériaux Polymères et  
Biomatériaux, 15 Boulevard Latarjet, F-69622 Villeurbanne (France)*

## **Objectif**

L'objectif de nos travaux de thèse est l'élaboration de nanocomposites PP/TiO<sub>2</sub> par synthèse *in situ* de la charge TiO<sub>2</sub> en voie fondu via le procédé d'extrusion réactive. Notre ambition est donc de développer le procédé sol-gel pour la synthèse de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> en milieu polymère fondu de haute viscosité. Pour mener à bien cette étude, il était tout d'abord indispensable de déterminer la cinétique des réactions d'hydrolyse-condensations du tétra-n-butoxyde de titane. Le procédé d'extrusion réactive étant complexe compte tenu des conditions opératoires propres aux polymères fondus (Viscosité et températures élevée de l'ordre de 10<sup>3</sup> Pa.s et 200°C respectivement) et au procédé lui-même (temps de séjour faible de l'ordre de quelques minutes, écoulement laminaire et mécanismes de mélanges complexes), il nous est apparu indispensable et judicieux de simplifier le système réactionnel afin de s'attacher dans un premier temps à l'étude des cinétiques des réactions d'hydrolyse-condensations en milieu homogène (modèle).

L'objectif de la première partie de ce chapitre est donc d'étudier les réactions d'hydrolyse-condensations du précurseur de dioxyde de titane dans un milieu modèle (squalane) de faible masse molaire et donc de faible viscosité. Cette approche offre donc l'avantage de pouvoir travailler dans un milieu réactionnel de faible viscosité et supposé homogène (a priori le précurseur et le squalane sont deux liquides miscibles dans nos conditions d'essais). Outre ces conditions d'essais, cette approche permet également d'utiliser toutes les techniques conventionnelles d'analyses des milieux réactionnels en solution. Plus précisément, les techniques infra-rouge et rhéologie ont permis d'étudier la cinétique des réactions d'hydrolyse-condensations en fonction de différentes conditions expérimentales (température, concentration en précurseur). Sur la base de ces données cinétiques, la génération des particules de dioxyde de titane a été transposée au milieu polymère (polypropylène) dans une deuxième partie de ce chapitre. Les caractéristiques morphologiques et viscoélastiques du matériau nanocomposite final ont été déterminées par différentes techniques. Toutefois il faut noter que l'objectif de cette deuxième partie n'a pour but que de montrer qu'un procédé sol-gel peut être réellement conduit dans des conditions de mise en œuvre des polymères fondus. Une étude plus spécifique sera détaillée dans les chapitres suivants. L'organigramme suivant représente un schéma de la structuration de ce chapitre.



### III.1 Introduction

An original way to prepare polymer nanocomposite is the *in situ* synthesis of the inorganic filler in polymer matrix by sol-gel methods. The sol-gel process [1-5] based upon hydrolysis-condensation reactions of the metal alkoxide, leads to an inorganic network that causes the precipitation and dispersion of inorganic fillers throughout the polymer matrix. For example, the sol-gel method has already been reported for the preparation of nanocomposites based silicone rubber [6,7], polyisobutylene [8], several diene rubbers [9-14] and recently polyolefins [15,16].

Concerning the nature of the inorganic filler created, titanium alkoxides are the most convenient and most described inorganic precursors used to get titanium dioxide with controlled purity and morphology through these hydrolysis-condensation reactions [17,18]. However due to their strong sensitivity to water, several reaction parameters in solution have been used to control the kinetics such as pH, H<sub>2</sub>O/Ti ratio, size of ligands or chemical modifications to introduce less hydrolysable groups [19-20].

For example, Barringer and Bowen [21] studied the reaction mechanism and kinetics for Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> as inorganic precursor and depending of the H<sub>2</sub>O/Ti ratio. Kallala et al [22] studied the growth of oxopolymers formed from Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> in condensation steps under various experimental conditions. Terable et al. [23] have evidenced the influence of the experimental synthesis conditions (pH, H<sub>2</sub>O/alkoxide ratio) on the number of unhydrolysed alkoxy groups and, consequently, on the gel crystallization. In that frame, the tools developed to monitor these kinetics are also well documented. Burgos et al. [24] studies the sol-gel transformation of titanium isopropoxide coatings by FTIR. They revealed the influence of the solvent and pointed out the assignment of the main absorbance bands during the reactions. Guilment et al [25] provided many data on the first steps of sol-gel process with FT-Raman spectroscopy. Rheological measurements are complementary to spectroscopic experiments and are sensitive to structural and textural evolution of the gel. For example, Ponton [26] studied the gelation of titanium butoxide through rheological measurements, modified by acetylacetone and determined apparent activation energy from the values of gelation times obtained at various temperatures. The gelation process of titanium isopropoxide modified by acetic acid was performed through dynamic rheological measurements by Rudé et al [27].

Look et al. [28] used electrical conductivity to monitor the hydrolysis and condensation kinetics of titanium alkoxide. However, unlike the tetraethoxysilane (TEOS) studies, the connecting between the conductivity measurements and hydrolysis and condensation kinetics has not

been established for titanium alkoxide. The main reason for this lack of confirmation is due to very rapid hydrolysis and condensation reaction for “true” metal alkoxide [29, 30]. The early stages of polymer formation during hydrolysis-condensation reactions of titanium ethoxide were investigated by comparing FTIR, SAXS and electrical conductivity studies. The decrease in the conductivity correlated the loss of Ti-OR concentration and the increase of the radius of gyration of the growing polymers [31]. Most of the previous works are related to studies in solution. However, some studies [27, 32] have revealed specific modifications of the hydrolysis-condensation rates of titanium alkoxides at the surface level. Jang et al [33] evidenced the role of the relative humidity on the organisation of mesoporous titanium thin films using X-ray diffraction and TEM. They were then able to synthesize highly organized TiO<sub>2</sub> films by controlling the moisture exposure. Pucceti et al. [34] studied by FTIR and pulsed photo-acoustic spectroscopy the hydrolysis-condensation reactions of pure titanium tetrabutoxide when exposed to surrounding humidity. Results showed that sol to gel evolution occurs differently at the surface and in the bulk. We recently developed an original approach based on XPS to evaluate the titanium alkoxide hydrolysis-condensation reactions in thin films and evidence the influence of the nature of the ligand size (from propoxide, butoxide, phenoxide and carbazole derivative) [35]. With the recent attractive interest for creating inorganic phase in original medium such as molten polymers, it is important to investigate sol-gel kinetics in these new experimental conditions ie high temperature and high viscous medium. So in the present paper, we concentrated our efforts on the study of the hydrolysis-condensation reactions of titanium n-butoxide in a range of temperature 100-250°C and dispersed in an alcane medium (2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane called Squalane, low viscosity media). These data will be very useful to apprehend the synthesis of titanium dioxide in molten polypropylene (high viscous media) as discussed in a second part of this paper. FTIR, and rheological techniques were used to determine the hydrolysis/condensation rate constant and the activation energy of few microns thin film of pure titanium n-butoxide and different percent of this precursor in Squalane model (solvent) when exposed to air.

## III.2 Experimental section

### a. Materials

The titanium n-butoxide (97%, ABCR) was used as titanium dioxide precursor. 2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane (Squalane, from ALDRICH) was selected to evidence

the influence of a non-polar medium on the hydrolysis-condensations reactions kinetics. Different weight percent of titanium n-butoxide was mixed with Squalane.

For the experiments in the melt, the Polypropylene HP500N was kindly supplied from Basell company, this polymer named “Moplen” HP 500N is a PP homopolymer. The zero shear viscosity of this polymer is  $3.7 \times 10^3$  Pa.s at  $T=200^\circ\text{C}$ .

For the models approach, the reactivity to hydrolysis-condensation reactions was evaluated without addition of a controlled amount of water [36, 37], assuming that air humidity is sufficient to initiate the reaction.

#### **b. Characterization techniques**

FTIR spectra were obtained from a thin layer 200  $\mu\text{m}$  of sample exposed to air. Measurements were conducted with a KBr windows enclosed in a heating cell. The FTIR spectra were recorded with a resolution  $1\text{ cm}^{-1}$  and with 32 scan on an MAGNA-IR<sup>TM</sup> Spectrometer 550.

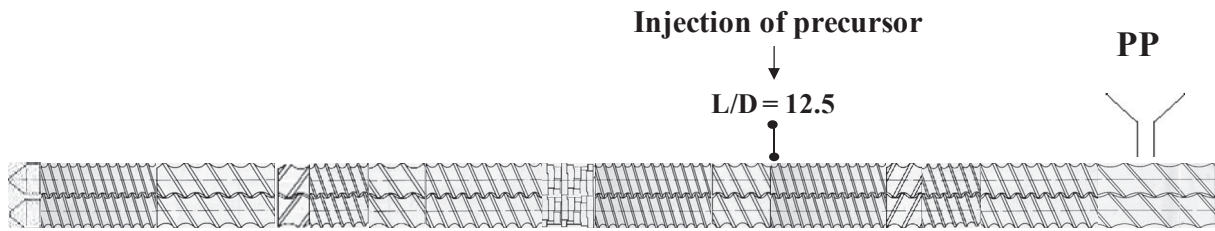
Viscoelastic properties were measured with a constant shear rheometer of TA Instruments (AR 2000). Rheology measurements were carried out in the oscillatory mode with specific parallel-ring geometry. Compared with plate-plate geometry, such a ring-device allows us to apply a quasi-constant shear rate and deformation through all the sample volume. The upper and lower rings have an inner diameter of 32 mm and an outer diameter of 40 mm. The choice of this geometry allows us to increase the ratio surface/volume of the sample in the aim to increase the air surface contact with the sample. The thickness of the sample (gap between ring surface) was about 0.2mm. The system was preheated to the temperature of experiment. The temperature measurement ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ) was checked with a thermocouple situated in the sample between the heating system and the plate.

During the gelation process, the modulus varies over six decades. Preliminary, stress sweeps experiments at different constant frequencies and at different constant temperatures were carried out to obtain the linear viscoelastic range of the sample. Isothermal time evolution measurements at different constant temperatures and at a frequency of  $1\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  were used to study the sol–gel transition and to determine the gelation time.

#### **c. Synthesis conditions in the melt**

The nanocomposite materials are prepared using co-rotating twin screw extruder (Leistritz LSM 30-34,  $D=34\text{ mm}$ ,  $L/D=34.5$ ). The processing parameters were set as following: Temperature  $T=200^\circ\text{C}$ , Screw speed  $N=150\text{rpm}$  and feed rates  $Q=1, 3$  and  $5\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ . The inorganic

precursor concentration was imposed 20 wt%. The titanium n-butoxide was injected from a side feeder and added to molten PP using a liquid pumps (**Fig III.1**).



**Figure III.1.** Screw profile and localisation of injection point of titanium n-butoxide

The extent of the hydrolysis-condensation reactions at the die exit of the extruder was measured from coupling techniques based on thermal gravimetry (TGA), gas chromatography (GC) and mass spectroscopy (MS). The identification of the by-products and specifically the quantification of the residual butanol in the polymer samples obtained at the die of the extruder were evaluated. The TGA experiments are performed with a TA Instruments (TA Q600). All the experiments were carried out under an inert nitrogen atmosphere and under oxidative working conditions (air) at the flow rate of  $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Samples were heated from room temperature up to  $450^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . The released volatiles are transferred on-line (constant feed rate and pressure) to a gas chromatograph AGILENT 6890N equipped with an 19091 S 433 columns and a mass spectrometer Agilent MS 5973N (mass range  $m/z$  10 to  $m/z$  700) detector.

The Transmission Electronic Microscopy (TEM) observations were performed on a Philips CM12 with an accelerating voltage of 120 kV. The TEM samples, around 70 nm thick, were made using a cryo-microtome equipped with a diamond knife at a temperature of  $-110^\circ\text{C}$ . At least three specimens were prepared for each sample, and observations were made at different locations of the specimen. Finally, PP matrix and *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposite were analyzed in the linear dynamic mode of shearing on a rheometer RMS800 (Rheometrics) using parallel plate geometry (diameter: 25mm). They were characterized at the temperature  $T=200^\circ\text{C}$ . Nitrogen atmosphere was used to prevent thermo-oxidative degradation. The linear experiments were performed in frequency range  $10^{-2} \leq \omega$  ( $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ )  $\leq 10^2$ .



### III.3 Results and discussion

#### III.3.1 Hydrolysis-condensation reactions in model squalane medium

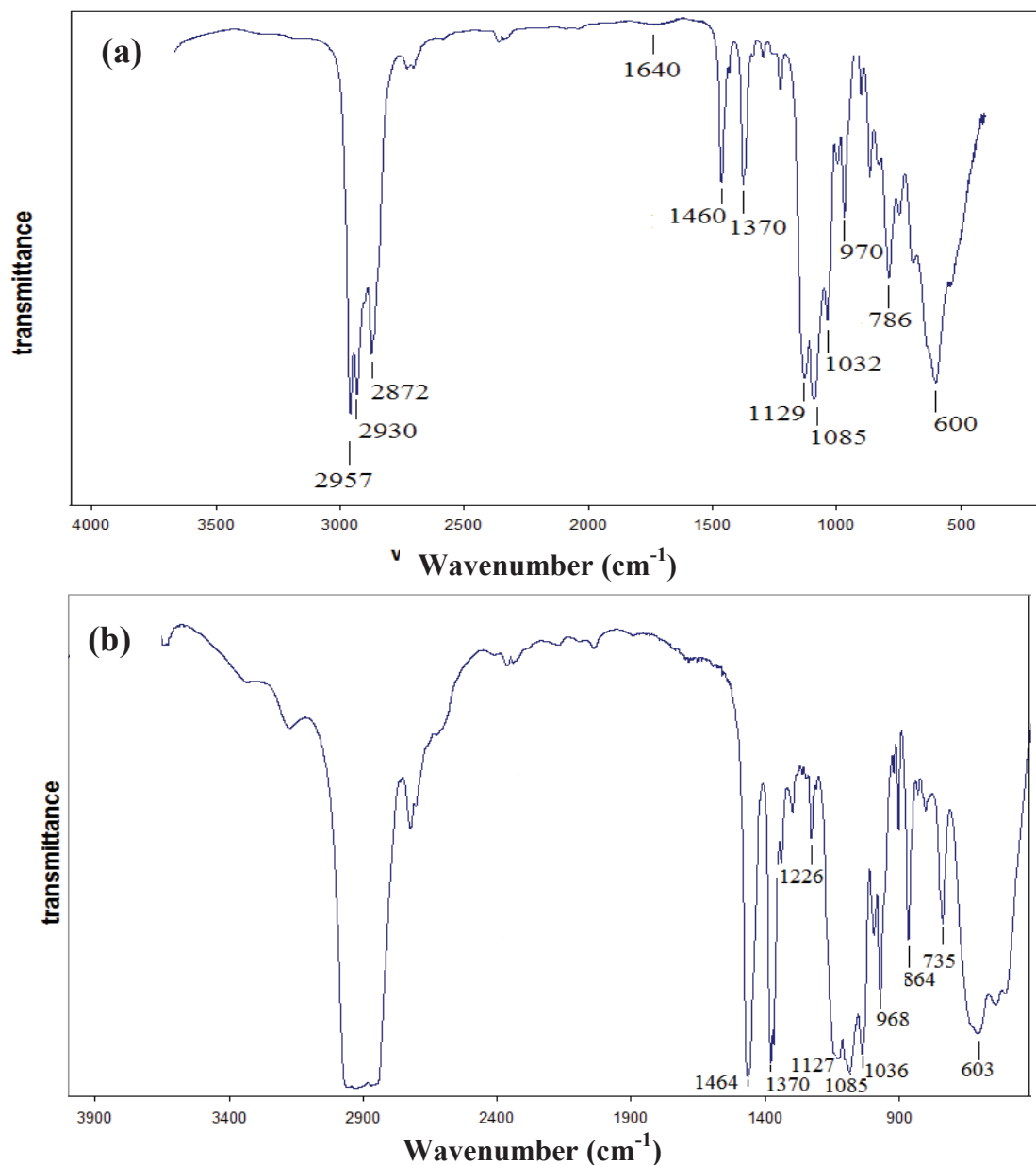
##### a. Hydrolysis reaction kinetics

The hydrolysis-condensation reactions of titanium alkoxides obey the following reactional steps:



Where, R is the butyl group. Equation III-2 shows condensation proceeding by alcohol elimination or alcoxolation. Condensation can also occur by oxolation (Eq.III-2) or water elimination (Eq. III-3). However, Livage et al. [38] have proposed that alcoxolation is the predominant mechanism for the condensation process.

**Figures III. 2a,b** show the FTIR spectra of pure titanium n-butoxide precursor and diluted in Squalane respectively. Titanium n-butoxide absorbance bands are easily assignable (**Fig III. 2a**). First, there are a set of three peaks at 2957, 2930 and 2872  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to symmetric and antisymmetric vibration modes of  $-\text{CH}_2-$  and  $-\text{CH}_3$  groups from the alkoxide group. Concerning the low frequency part of the spectra, others bands at 1460 and 1370  $\text{cm}^{-1}$  are related to  $-\text{CH}_3-$  and  $-\text{CH}_2-$  deformation vibration of the butoxide group.

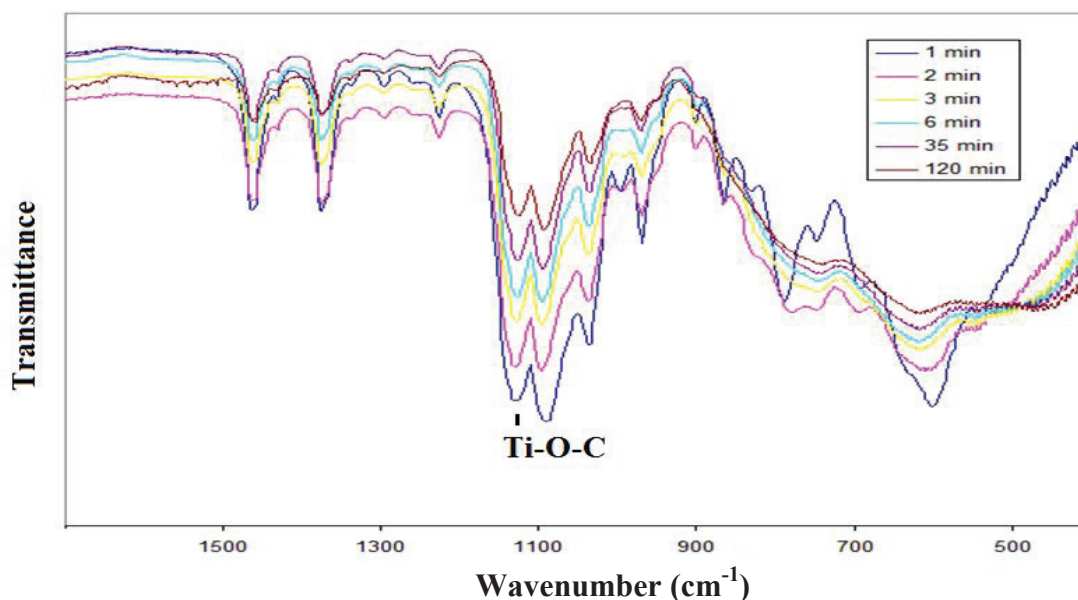


**Figure III.2.** FTIR spectrum of a) pure titanium *n*-butoxide and b) 20 wt% titanium *n*-butoxide diluted in squalane

According to literature results, the absorption bands in the range 1100–1000 cm<sup>-1</sup> are attributed to the OR groups linked to Ti [39]. Thus it can be observed in **Fig III.2a** the classical -C-O- vibration at 1032 and 1085 cm<sup>-1</sup> respectively, due to butanol in the bridging and terminal positions as dimers and trimers of titanium *n*-butoxide. In addition, one can distinguish the presence of Ti-O-C stretching at 1129 cm<sup>-1</sup>. Skeletal C-C vibrations of the butoxy group are supposed to appear in the 970 cm<sup>-1</sup> region, the band at 850 cm<sup>-1</sup> was also related to the vibration of the C-C skeleton [40]. The water is found with the peak at 1640 cm<sup>-1</sup>, characteristic of stretching vibration H-O-H band [41]. As previously mentioned, in this study, our experiments were performed in water free environment, the trace of water adsorbed in the KBr cell

or water coming from moisture in the air are enough to initiate hydrolysis reaction [42]. On the other hand, dilution in squalane does not change the FTIR precursor spectra (**Fig III.2b**), only the intensity of the peaks corresponding to the titanium n-butoxide in the regions 1036-1127 and 1464-1370  $\text{cm}^{-1}$  are less intense due to the dilution effect by the alkane species.

The evolution of the FTIR spectra for pure and diluted titanium n-butoxide in a squalane medium versus time at different temperatures was investigated. **Fig III.3** shows the variation of titanium n-butoxide FTIR spectra in the range of 1500-500  $\text{cm}^{-1}$  at 200°C. The following major changes observed are: The intensity of the bands assigned to titanium n-butoxide observed at 1370, 1129, 1085, 1032 and 970  $\text{cm}^{-1}$  decreased as function of time, which is consistent with hydrolysis-condensation reactions of butoxide groups. However, the band intensity due to Ti-O-Ti stretching vibration increase and the peak become broad as function of time of reaction in the range 800-400  $\text{cm}^{-1}$  showing that condensation occurs in that range of time.

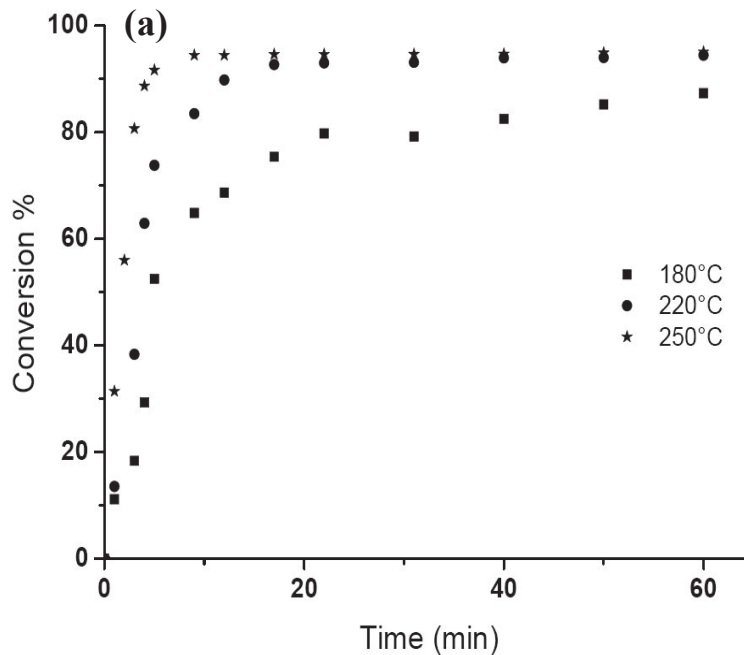


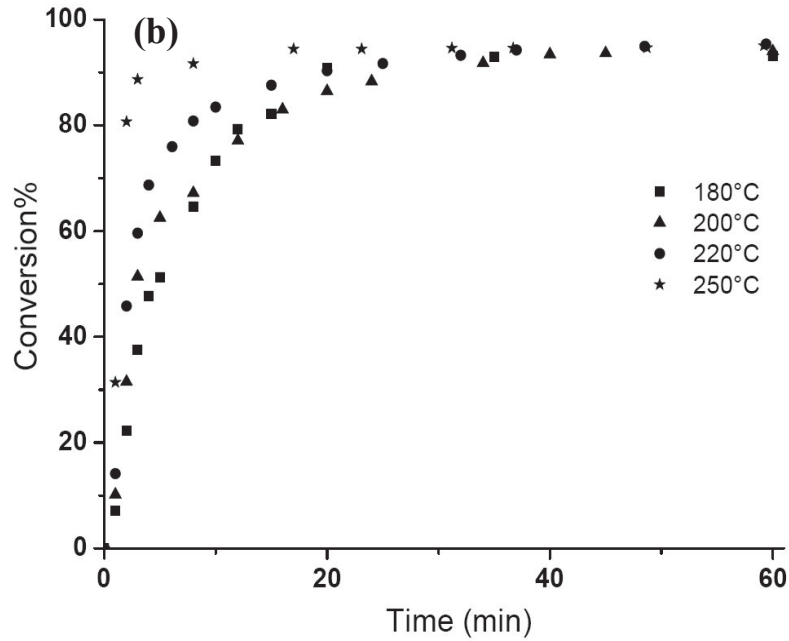
**Figure III.3.** Evolution of FTIR spectra for titanium n-butoxide at 200°C

According to the literature the absorption bands in the range 1100–1000  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to the OR groups linked to Ti [38]. Especially by measuring the evolution of the area of the Ti-O-C band (1150 – 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) as function of time of reaction the Ti-O-C conversion can be calculated. The area corresponding to Ti-O-C concentration at  $t = 0$  is denoted  $A_0$ . The same area for a reaction time  $t$  (min) will be noted  $A_t$ . The conversion rate,  $p$  (actually expressed in %), corresponding to the disappearance of Ti-O-C bonds is calculated according to the following equation.

$$p = \left( 1 - \frac{A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (\text{III-4})$$

As a result, **Figures III.4a,b** show respectively the conversion of titanium n-butoxide obtained for various temperatures for pure titanium n-butoxide and 20 wt% of titanium n-butoxide in Squalane medium. According to these figures, it is clearly evidenced that at high temperature (180-250°C), the reaction is very fast as Ti-O-C conversion is high (>80%) within few minutes. This evolution is consistent with the increase in temperature and a plateau is reached for pure titanium n-butoxide respectively for around 20 min (80%) at 180°C, 10 min (91%) at 220°C and less than 5 min (95%) at 250°C. For the dispersing medium, tendency are similar with a plateau reached for around 30 min (80%) at 180°C, 20 min (90%) at 220°C and 15 minutes (95%) at 250°C. Furthermore, the influence of the dispersing medium can be noticed, the time to reach the plateau being delayed. This could be probably due to the non-polar nature of the squalane and so a modification in the contact between the water humidity and the precursor species.



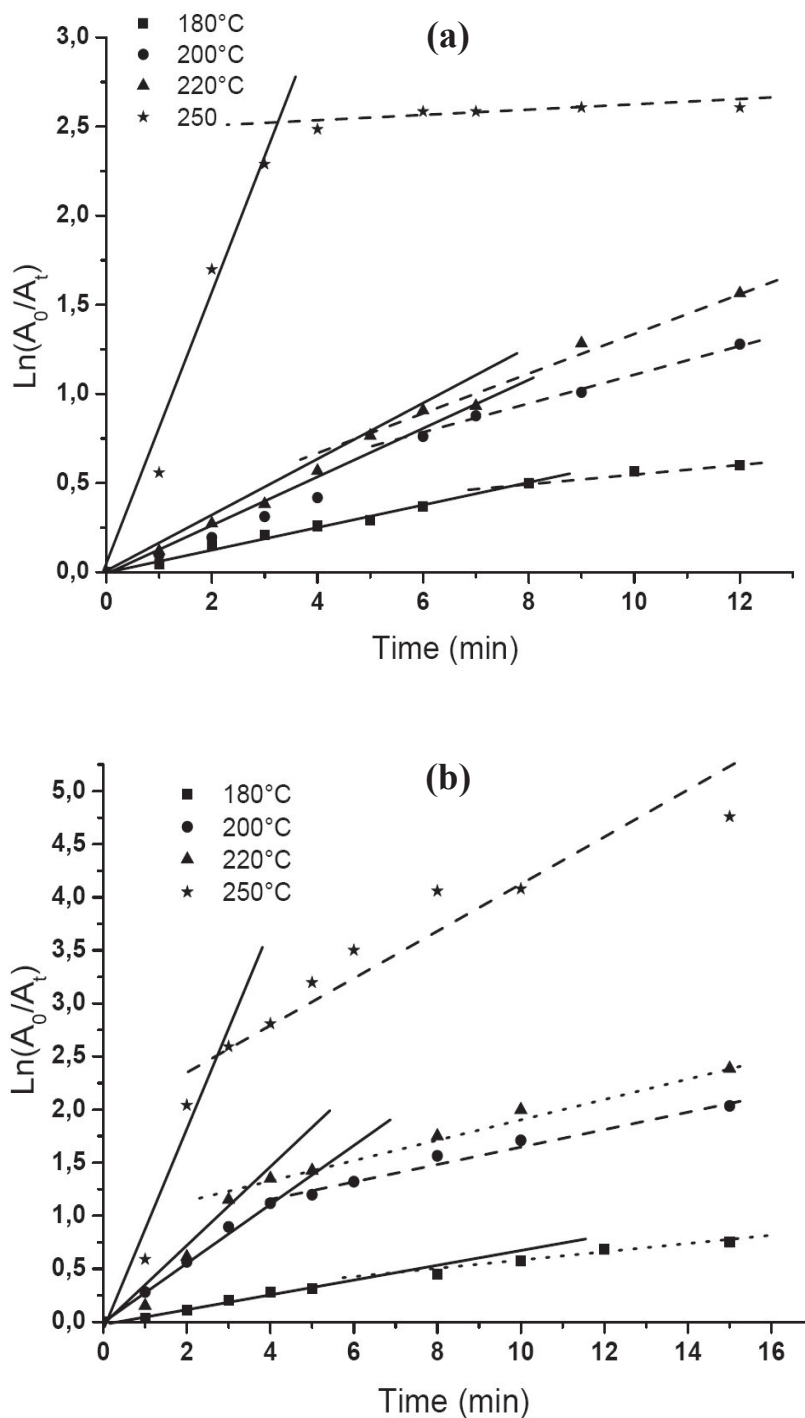


**Figure III.4.** Conversion of titanium *n*-butoxide for different temperatures  
 a) Pure titanium *n*-butoxide  
 b) 20wt% of titanium *n*-butoxide dispersed in squalane

At the early stage of these experiments and assuming that the main reaction is the reaction of hydrolysis (Eq. III-1), it can be admitted that the reaction obeys a pseudo first order reaction law [43-46]. The kinetic law can be thus written as:

$$\frac{d[Ti-O-C]}{dt} = -K[Ti-O-C] \quad (\text{III-5})$$

Where  $K$  is the reaction rate constant. Furthermore, we assumed that the water concentration was constant in the FTIR cell. From this law and the data obtained by FTIR, we have plotted in **Figs III.5a,b** the variation of  $\ln(A_0/A_t)$  versus time at the early stage of the hydrolysis-condensation process for pure precursor and 20 wt% of precursor diluted in squalane. Actually, these figures show that the first order equation can be only applied on the early stage of the reaction (less than four minutes for the highest temperature). Then the change of slope on all these curves demonstrates a modification of the reaction mechanism after few minutes. We assume that before the change of slope, the process is dominated by the hydrolysis reaction and that after the reaction is more complex and has to take into account the condensation reaction.



**Figure III.5.** First order kinetics for hydrolysis of titanium n-butoxide at different temperatures

- a) Pure titanium n-butoxide  
 b) 20wt % of titanium n-butoxide dispersed in squalane

The rate constant of the hydrolysis reaction and consequently the activation energy of this reaction for different precursor dilutions have been determined (see **Table III.1**) assuming an Arrhenius law:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (\text{III-6})$$

**Table III.1** shows that the activation energy of the hydrolysis reaction depends on the precursor dilution. This concentration dependence can be explained by the variation of polarity [47] with the presence of the squalane and the accessibility of titanium n-butoxide to the water molecule. However for the highest temperature, the rate constant in presence or not of squalane is almost the same highlighting the importance of others parameters such as miscibility and its dependence with the temperature.

**Table III.1.** Reaction rate constant at different temperatures and activation energies for different precursor concentrations in Squalane medium.

	$K \text{ (min}^{-1}\text{)}$ 180°C	$K \text{ (min}^{-1}\text{)}$ 220°C	$K \text{ (min}^{-1}\text{)}$ 250°C	$Ea$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Pure titanium n-butoxide	0.29	0.50	0.83	47
10wt% Ti(OR) <sub>4</sub>	0.10	0.61	0.91	65
20wt% Ti(OR) <sub>4</sub>	0.07	0.37	0.75	66
30wt% Ti(OR) <sub>4</sub>	0.05	0.28	0.87	79

### b. Sol-gel transition

The gel time corresponds to the time of transition between the sol and the gel associated to the development of connected structures or condensed chains that loose their translational mobility during gelation. The variation of the storage  $G'$  and loss  $G''$  moduli as a function of time for 20 wt% of titanium n-butoxide in squalane at 200°C is shown in **Fig III.6a**. Note that all the curves at different temperatures for the pure and dilute precursor have similar behaviour. These curves present three parts. At early times  $G''$  increases smoothly while  $G'$  is too small to be significant. This first part corresponds to the growth and aggregation of clusters. When the clusters are large enough,  $G'$  becomes significant and increases abruptly with  $G''$ . These variations are associated with the gelation process (second part of the curves in the vicinity of the modulus crossover  $G'=G''$ ). Finally, far beyond the gelation time in the third part,  $G'$  continues to increase until reaching a plateau, showing the evolution of the gel to an inorganic structure.

At a particular point, the storage and loss moduli cross each other. It was shown [48] that the gel point coincides with the  $G'-G''$  crossover only if the power law on both storage and loss moduli followed the power law  $G' \propto G'' \propto \omega^n$  with  $n=1/2$ . Ponton et al [49, 50] showed for a similar system that this exponent varies in the range  $0.4 < n < 0.7$  depending on precursor concentration. The titanium derivatives concentration is between 0.40 and 0.65 mol.l<sup>-1</sup> for fixed hydrolysis molar ratio ( $h = 9$ ), acacH/solvent molar ratio ( $a=0.35$ ) and temperature  $T=20^\circ\text{C}$ .

In the present work, we assume that the gel point occurs at  $G' - G''$  crossover. Even this assumption is a rough approximation of the gel point, this definition is still relevant compared with the kinetic accuracy. For example, it takes approximately 1min to place the sample between the ring device and to start to record the variation of the complex shear modulus. On the other hand, the accuracy on the true temperature at the early stage of the experiment is another critical point for the kinetic accuracy. In other words, the error made assuming the gel point at  $G' - G''$  crossover rather is in the same order magnitude of the error due the experimental method. Finally, the values of the gelation times at different temperatures are reported in **table III.2**.

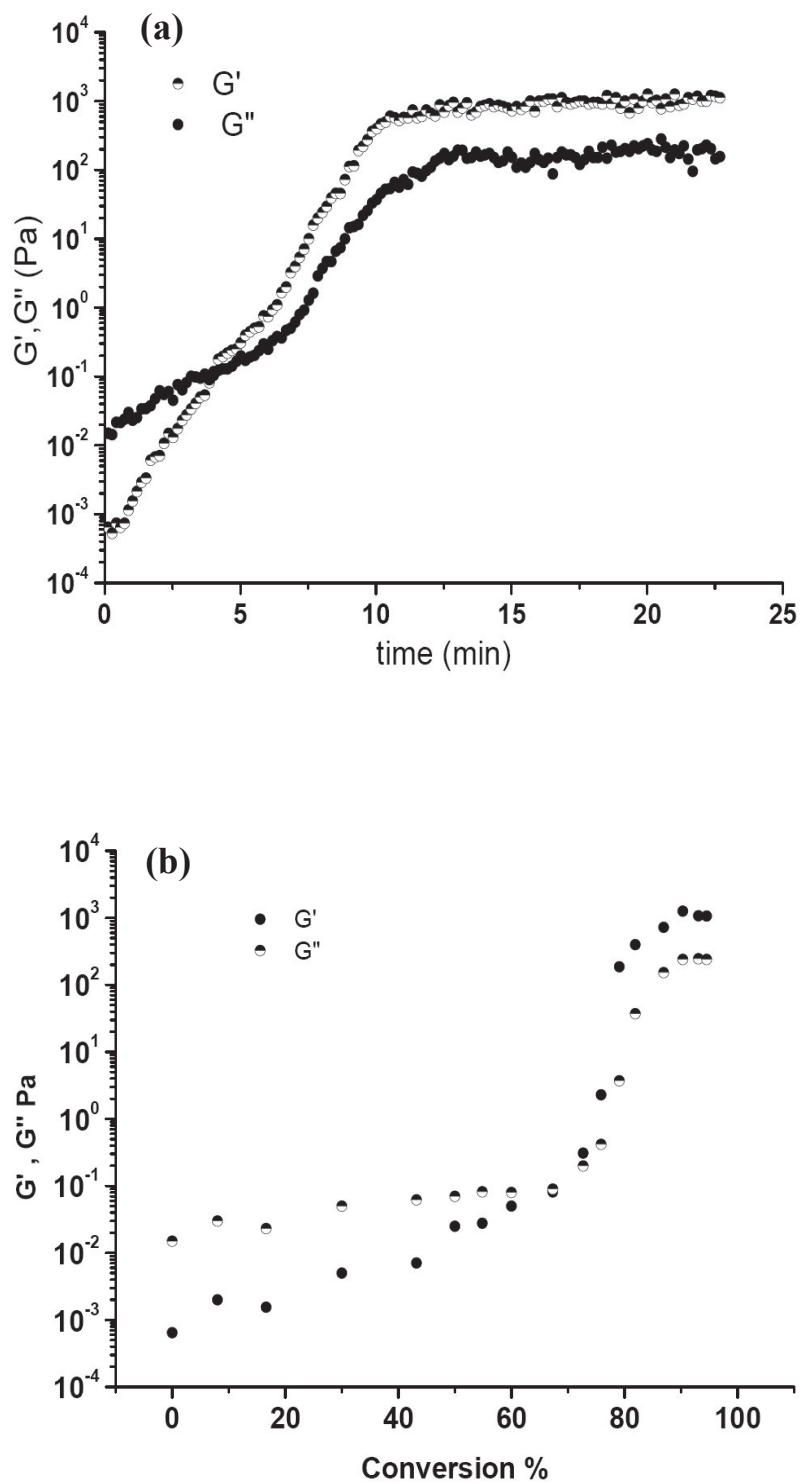
**Table III. 2.** Experimental values of the gel time versus temperature for pure precursor and \*20wt% precursor dispersed in squalane. \*\* The time of break up slope was measured from Figs III.5a, b.

Temperature (°C)	$t_g$ (min) pure Precursor	Break up slope time** (min)	$t_g$ (min) squalane*	break up slope time** (min)	Gel conversion
130	8.8	--	7.1	--	--
160	7.5	--	5.6	--	--
180	5.9	7.5	4.7	6.2	58
200	4.3	5.5	4	4.5	70

A very interesting point is that the gelation time determined by rheological measurement coincides with the time of the slope break up (first order kinetic) as previously pointed out in **Figs III.5a, b**. As discussed, this slope break up is associated to the condensation reaction which becomes the dominant one of the hydrolysis-condensation reactions.

On the other hand, by combining the chemical reaction (Eq. III-4) and the rheological kinetics, **Fig III.6b** shows the variation of  $G'$  and  $G''$  moduli versus the Ti-O-C conversion so that the gel conversion at the gel point can be calculated. Note that beyond the gel point, the variation of the complex modulus versus the conversion is out of meaning since the first order reaction cannot be strictly applied in this condensation regime. It can be observed (Table 2) that the gel conversion slightly increases with increasing the temperature.





**Figure III.6.** Variation of the complex shear modulus for 20wt % of titanium n-butoxide in Squalane.  $T=200^{\circ}\text{C}$   
*a)* Time dependence  
*b)* Conversion dependence

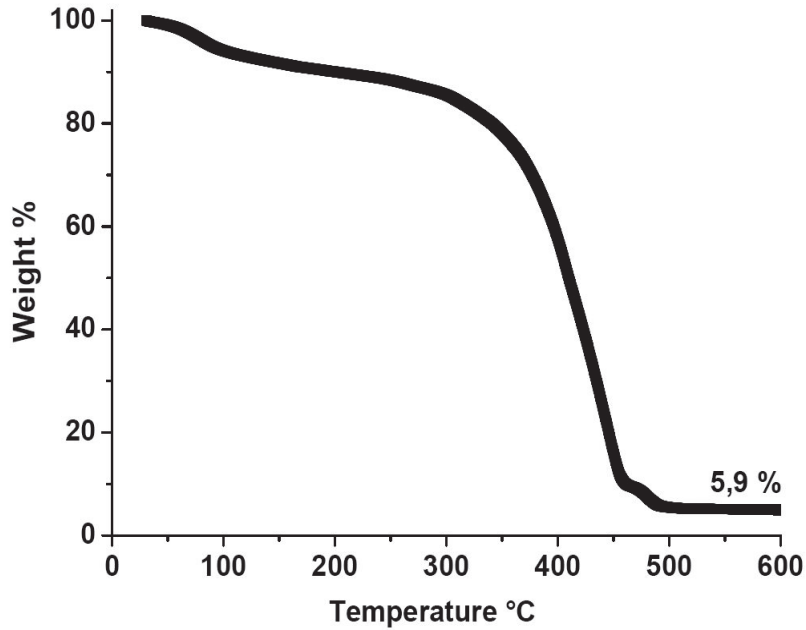
**III.3.2 Hydrolysis-condensation reactions in molten media**

This work on the hydrolysis-condensation reactions of titanium n-butoxide in squalane medium is extent in the present part to the *in situ* synthesis of TiO<sub>2</sub> particles in molten PP. The hydrolysis-condensation reactions of the titanium n-butoxide in molten polypropylene medium is then qualitatively investigated from the dependence of processing parameters such as residence time on the precursor conversion at the die exit of the extruder. The most important processing parameters acting on the residence time are the feed rate and screw speed. Note than the mean residence times were calculated from the LUDOVIC software [51]. As expected, the mean residence times are very short in the extruder (lower than 5 min) which is roughly the same order of magnitude of the gel time measured in squalane. From TGA-GC-MS analysis, the conversion of titanium dioxide precursor was measured at the die exit of the extruder. As shown in **table III.3**, these results are qualitatively in agreement with the values found in model medium. However, the values at the die exit of the extruder are higher than the values calculated from the kinetics in squalane medium at the temperature T=200°C. Actually, reactive extrusion is a sophisticated process [52] and an extruder cannot be considered as an isothermal reactor due the important viscous dissipation and low thermal conductivity of molten polymers. Probably, the polymer temperature is higher than the barrel temperature in the full zones of the extruder resulting in a higher conversion compared with isothermal conditions in squalane medium. A quantitative analysis of these processing conditions from the LUDOVIC software [51] will be published in details in a next paper.

**Table III.3.** Mean residence time in extruder and conversion versus feed rate at the die exit. 20 wt% of titanium n-butoxide dispersed in molten PP matrix, N=150rpm. The mean residence times were calculated from the Ludovic Software.

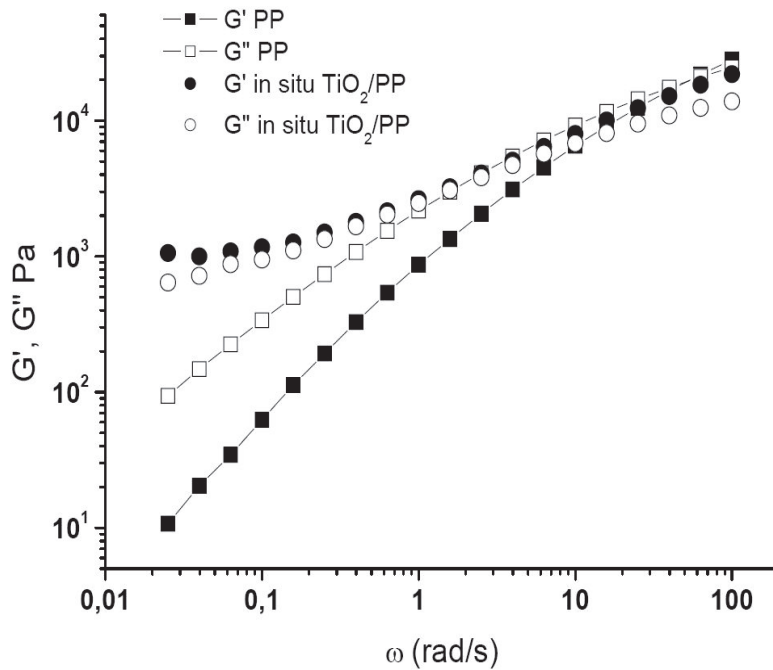
Feed rate (kg.h <sup>-1</sup> )	Residence time (min)	Experimental Conversion (%)	Conversion from Squalane medium
1	4.5	83	80
3	2	77	70
5	1.5	73	65

The hydrolysis-condensation reactions in molten polypropylene aim to in-situ synthesis TiO<sub>2</sub> particles in order to prepare PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. These nanocomposite materials were characterized by rheology and TEM microscopy. Note that the concentration of 20wt% of titanium n-butoxide precursor leads to the synthesis of 6wt% of TiO<sub>2</sub> particles as proved by TGA analysis (**Fig III.7**).



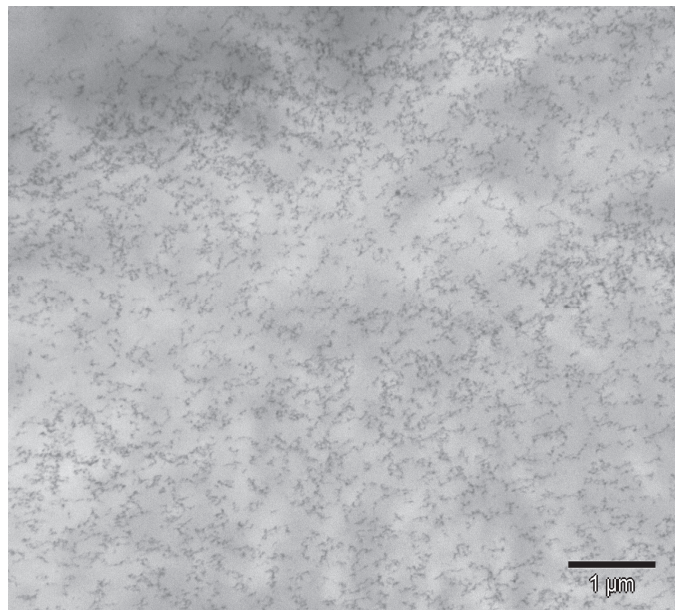
**Figure III.7.** TGA thermogram of PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposite from the hydrolysis condensation reactions in extruder of 20 wt % precursor in molten PP, N= 200 rpm et T = 200°C.

As a result **Fig III.8** shows a drastic modification of the viscoelastic behavior of *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposite material compared with PP matrix. More precisely, **Fig III.8** shows that terminal relaxation zone (Variation of the storage modulus G') of the nanocomposites has been strongly altered as the viscoelastic behaviour does not show any terminal flow zone.



**Figure III.8.** Viscoelastic behaviour of PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposite from the hydrolysis - condensation reactions in extruder of 20wt % precursor. Variation of the complex shear modulus versus frequencies (T=200°C)

Indeed, the elastic character of this suspension becomes predominant at low frequencies with the appearance of a secondary plateau ( $G_0 \approx 1 \times 10^3 \text{ Pa}$ ). In other words, these nanocomposites show a solid-like behavior response which includes a non-terminal zone of relaxation, apparent yield stress and a shear-thinning dependence on viscosity. This particular behavior, recently discussed by Cassagnau [53] from a review analysis, generally stems from the fractal structure of fillers. **Fig III.9** shows that an extremely fine dispersion of few nanometer ( $\sim 5 \text{ nm}$ ) particles of  $\text{TiO}_2$  are dispersed in the polymer matrix with some aggregation structure. The relationships between fractal structure and linear viscoelastic of PP/ $\text{TiO}_2$  nanocomposite will be discussed in a next paper.



**Figure III.9.** TEM micrograph of PP/ $\text{TiO}_2$  nanocomposite from hydrolysis condensation in extruder. The hydrolysis-condensation reactions of 20wt % precursor lead to approximately 6 wt% of  $\text{TiO}_2$  particles finely dispersed in PP matrix.

### III.4 Conclusion

The present study aimed to study the hydrolysis-condensation reactions of titanium n-butoxide in bulk and in squalane medium. FTIR analysis and rheology were used for this purpose. First of all, it has been shown that the titanium n-butoxide is very reactive at high temperature ( $180^\circ\text{C} < T < 250^\circ\text{C}$ ) in presence of ambient air as Ti-O-C conversion reaches 80% within few minutes. Furthermore, it can be admitted that the hydrolysis reaction is the dominant reaction at the early stage and obeys to pseudo first order reaction law. The gelation process associated to the formation of an infinite cluster was characterized by rheology. The gel time coincides with the time of the slope break up of a first order kinetic. This slope break

up was associated to the condensation reaction which becomes the dominant one of the hydrolysis-condensation process.

In a second part, this work was extent to the *in situ* synthesis of TiO<sub>2</sub> particles in molten PP matrix by reactive extrusion. As a result, the viscoelastic behaviour of the nanocomposite has been strongly altered as a permanent secondary plateau (solid-like behavior) was observed. Finally, a fine dispersion of few nanometer (~5nm) particles of TiO<sub>2</sub> was achieved in the polymer matrix with some fractal structure.

## References

- [1] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel Science*, Academic Press: San Diego, (1990) 303-353.
- [2] B. K. Coltrain, L. W. Kelts, *Surfactant Science Series*, 131, (2006) 637-644.
- [3] C.J. Brinker, *Surfactant Science Series*, 131, (2006) 615-636.
- [4] J.D. Mackenzie, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26, (2003) 23-37.
- [5] A. D. Pomogailo, *Colloid Journal*, 67, (2005) 658-677.
- [6] J.E. Mark, In *Science of Ceramic Chemical Processing.*, Chp 17. John Wiley&Sons: New York, (1985).
- [7] B. Erman, Oxford University Press: New York, (1997) 370.
- [8] J. E. Mark, J. Pan, *Macromolecule Chemistry*, 3, (1982) 681-685.
- [9] S. Kohjiya, Y. Ikeda, *Rubber Chemistry and Technology*, 73, (2000) 534-550.
- [10] A. S. Hashim, Y. Ikeda, S. Kohjiya, *Polymer International*, 38, (1995) 111-117.
- [11] Y. Ikeda, A. Tanaka, S. Kohjiya, *Journal of Material Chemistry*, 7, (1997) 455-458.
- [12] Y. Ikeda, A. Tanaka, S. Kohjiya, *Journal of Material Chemistry*, 7, (1997) 1497-1503.
- [13] Y. Ikeda, S. Kohjiya, *Polymer*, 38, (1997) 4417-4423.
- [14] A.S. Hashim, Y. Ikeda, S. Kohjiya, *Rubber Chemistry and Technology*, 71, (1998) 289-299.
- [15] E. Rondeau, B. Mougine, P. Cassagnau, P. Alcouffe, C. Monnet, A. Michel, V. Bounor-Legaré, Submitted to *European Polymer Journal* (2010).
- [16] Q. Dou, X. Zhu, K. Peter, D.E. Demco, M. Moller, C. Melian, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 48 (2008) 51–60.
- [17] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaar, in *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, (1987).
- [18] L.G. Hubert-Pfalzgraf, *New Journal Chemistry*, 11, (1987) 663-675.
- [19] V. Barlier, V. Bounor-Legare, G. Boiteux, D. Leonard, J. Davenas, *Materials Chemistry and Physics*, 115, (2009) 429-433.
- [20] V. Barlier, D. Léonard, G. Boiteux, J. Davenas, F. Boisson, V. Bounor-Legaré, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, (2009) 386-392.
- [21] E.A. Barringer, H.K. Bowen, *Langmuir*, 1, (1985) 414-420.
- [22] M. Kallala, C. Sanchez, B. Cabane, *Physical Review.*, 48, (1993) 3692-3704.
- [23] K. Terabe, K. Kato, H. Miyazaki, S. Yamaguchi, A. Imai, Y.J. Iguchi, *Materials Science*, 29, (1994) 1617-1622.
- [24] M. Burgos, M. Langlet, *Thin Solid Films*, 349, (1999) 19-23.

- [25] J. Guilment, O. Poncelet, J. Rigola, S. Truchet, *Vibrational Spectroscopy*, 11, (1996) 37-49.
- [26] A. Ponton, S. Barboux-Doeuff, C. Sanchez, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 162, (1999) 177–192.
- [27] E. Rudé, J. Lhorens, C. Mans, *Colloids Surf. A*, 119 (1996) 57-63.
- [28] J.L. Look, C.F. Zukoski, *Journal of Colloid interface Science.*, 153, (1992) 461-482.
- [29] D.C. Bradley, R. Mehrotra, D.P. Gaur, *Metal alkoxides* (Academic press, New york, (1978).
- [30] R. Feld, P.L Cowe, *the organic chemistry of titanium* (Butterworths, Boston, 1965)
- [31] M.T. Harris, A. Singhal, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8, (1997) 41-47.
- [32] D.F. Hodgson, E.J. Amis, *Macromolecules*, 23, (1990) 2512-2519.
- [33] K. Jang, M. Song, S. Cho, J. Kim, *Chem. Commun*, 13; (2004), 1514–1515
- [34] G. Puccetti, R.M. Leblanc, *Journal of Physical Chemistry*, 102, (1998) 9002-9005.
- [35] V. Barlier, V. Bounor-Legaré, G. Boiteux, J. Davenas, D. Leonard, *Applied Surface Science*, 254, (2008) 5408-5412.
- [36] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100 (1988) 65-76.
- [37] R. Takahashi, S. Takenaka, S. Sato, T. Sodesawa, K. Ogura, K. Nakanishi, *J Chemical Society*, 94, (1998) 3161-3168.
- [38] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress. Solid State Chemistry*, 18 (1988) 259-341.
- [39] T. Ivanova, A. Harizanova, Surtchev M, *Materials Letters*, 55, (2002) 327-333.
- [40] C.T. Lynch, K.S. Mazdiyasi, J.S. Smith, W.J. Crawford, *Analytical Chemistry*, 36, (1964) 2332-2337.
- [41] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, second ed., John Wiley & Sons, England, (1994).
- [42] V.G. Courtecuisse, K. Chhor, J.F. Bocquet, C. Pommier, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, (1996) 2539-2545.
- [43] T. Kanai, H. Komiyama, H. Inoue, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 11, (1985) 317-323.
- [44] K. Okuyama, Y. Kousaka, N. Toghe, S. Yamamoto, Wu J.J, Flagan R.C, Seinfeld J.H, *AIChE Journal*, 32, (1986) 2010-2019.
- [45] K. Okuyama, J. Jeung, Y. Kousaka, H.V.S Nguyen, J.J Wu, R. Flagan, C, *Chemical Engineering Science*, 44, (1986) 1369-1375.
- [46] K.L. Siefert, G.L. Griffin, *Journal of Electrochemical Society*, 137, (1990) 814-818.

- [47] G. Oye, F.O. Libnau, J. Sjoblom, S.E. Friberg, *Colloids and Surfaces*, 123, (1997) 329-337.
- [48] H.H Winter, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2, (1994) 1158-1167.
- [49] A. Ponton, S Warlus, P. Griesmar, *Journa of Colloid and Interface Science*, 249, (2002) 209-216.
- [50] A. Ponton, S. Barboux-Doeuff, C. Sanchez, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, (2005) 45–53.
- [51] B. Vergnes, G. Della valle, L. Delamare, *Polymer Engineering Science*, 38, (1998) 1781-1792.
- [52] P. Cassagnau, V. Bounor-Legaré, F. Fenouillot, *International Polymer Processing*, 22, (2007) 218- 257.
- [53] P. Cassagnau, *Polymer*, 49, (2008) 2183-2196.





# CHAPITRE IV

## **Structural Characterization And Antibacterial Activity Of PP/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites Prepared Via Hydrolysis- Condensation Reactions of Titanium n-Butoxide**

Article soumis en mai 2010 au journal : Polymer

**W. Bahloul, F. Mélis, V. Bounor-Legaré, P. Cassagnau,**

**Université de Lyon 1, UMR CNRS 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères  
Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux,  
15 Boulevard Latarjet, 69622 Villeurbanne (France)**

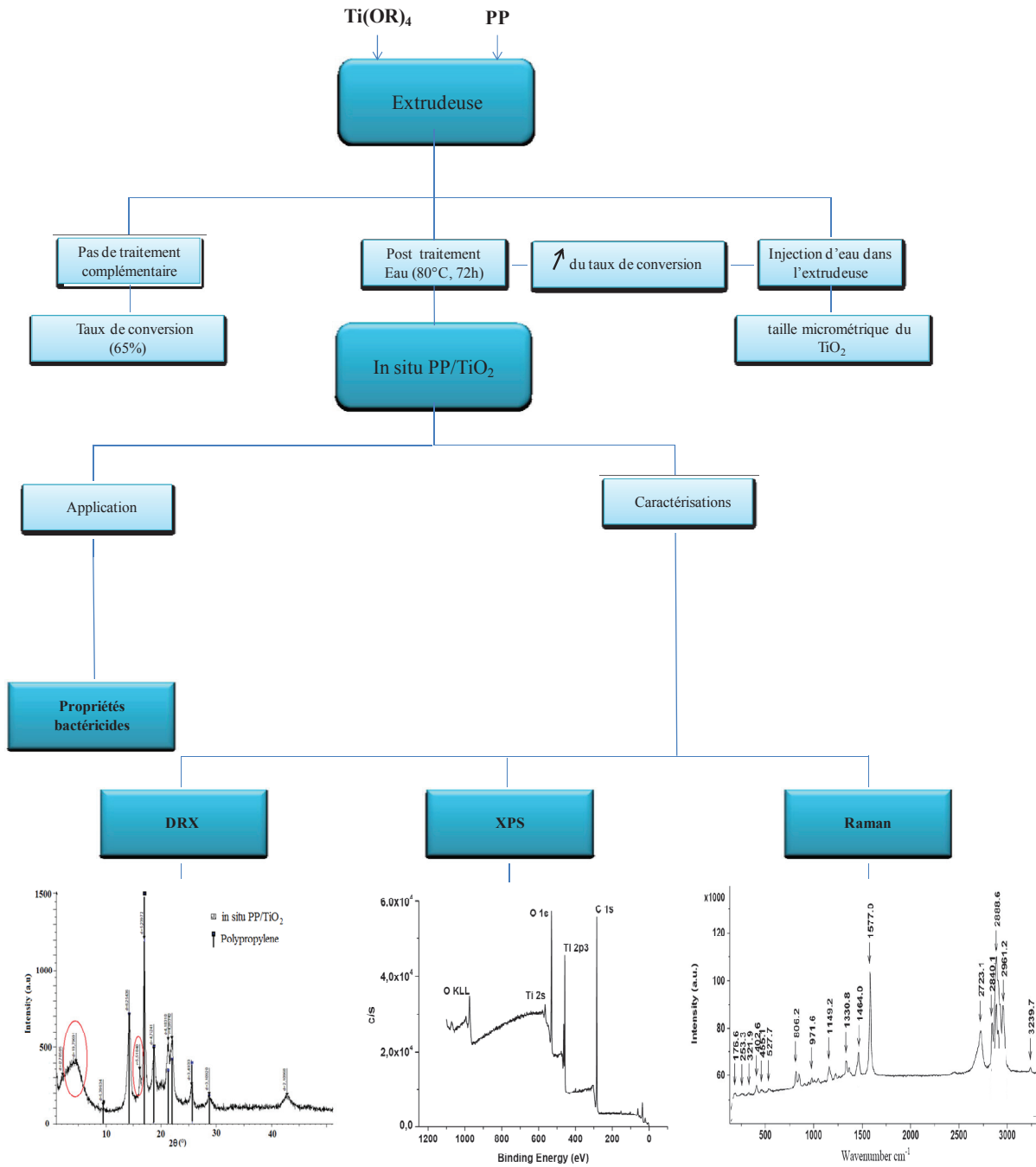
## *Objectif*

L'objectif de ce quatrième chapitre est d'étudier l'influence du procédé de mise en œuvre sur l'état d'avancement des réactions d'hydrolyse-condensations du précurseur du dioxyde de titane et les propriétés morphologiques et structurales des matériaux nanocomposites PP/TiO<sub>2</sub> générés par voie sol-gel en milieu polypropylène. Dans la première partie, les différentes conditions de mise en œuvre pour l'élaboration de dioxyde de titane dans une matrice polypropylène ont été étudiées. Il ressort de cette étude que les temps de séjour en extrudeuse et dans nos conditions d'essais sont trop courts pour finaliser les réactions d'hydrolyse-condensations en sortie de filière d'extrudeuse. Deux stratégies vont donc se dégager pour améliorer les rendements des réactions: Injecter de l'eau dans l'extrudeuse ou réaliser un post-traitement en sortie d'extrudeuse en plaçant les échantillons trois jours dans un bain d'eau à la température de 80°C. Comme nous allons le montrer dans ce chapitre, ces deux stratégies conduisent en fait à des morphologies totalement différentes pour des taux de réactions d'hydrolyse-condensations proches (97% par injection d'eau et 91% par un post traitement). En effet la stratégie de l'injection de l'eau conduit à des morphologies où les domaines inorganiques sont de l'ordre du micron alors que la voie post-traitement génère des particules de quelques nanomètres. Lors de l'injection de l'eau, la morphologie du dioxyde de titane observée est certainement liée à des réactions de condensation plus avancées qui conduit à une séparation de phase entre le polymère fondu et les particules inorganiques au cours de leurs développements dans l'extrudeuse. Bien que ce résultat soit fondamental en termes de procédé, l'ensemble des études dans les chapitres suivants a été focalisé sur les propriétés (rhéologiques, antibactériennes) des nanocomposites post-traités dont la taille des particules de TiO<sub>2</sub> sont réellement de quelques nanomètres.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, les techniques Raman, diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse 'X ray Photoelectron Spectroscopy' (XPS) ont été utilisées pour caractériser la structure et la composition chimique des particules de TiO<sub>2</sub> dans la matrice polypropylène obtenus par post-traitement en sortie d'extrudeuse. Les propriétés antibactériennes du PP/TiO<sub>2</sub> ont été également étudiées. Une corrélation entre la microstructure, la composition chimique des nanocomposites PP/TiO<sub>2</sub> et leurs propriétés antibactériennes est discutée.

L'organigramme suivant représente un résumé de ce chapitre.

CHAPITRE IV Structural characterization and antibacterial activity of PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared via hydrolysis-condensation reactions of titanium n-butoxide



## IV.1 Introduction

Organic–inorganic nanocomposite materials have been intensively studied recently. Special properties and industrial applications can be produced through systematic design of the organic and inorganic species [1–5]. These nanocomposite materials can be formed by sol–gel process via hydrolysis – condensation reactions of metal alkoxides in polymer matrix. These reactions lead to an inorganic network that causes the formation and the dispersion of inorganic fillers throughout the polymer matrix. The final structure and morphology of these nanocomposite materials are further influenced by the sol-gel conditions, the nature of the metal alkoxide and the process parameters. Among the inorganic filler, titanium dioxide is found in amorphous structure or in three natural crystalline structures: anatase, rutile and brookite [6,7]. It is generally accepted that anatase show higher photocatalytic activity than the other phases [8]. Furthermore, titanium dioxide inorganic material was used in numerous applications such as pigment, dielectric material [9], water purification [10], catalyst [11], solar cell [12] and frequently used as bactericide agent [13-17]. The most important synthesis method of titanium dioxide is the sol-gel process using titanium alkoxide precursors. In that frame, titanium alkoxides, Ti(OR)<sub>4</sub> (R=alkyl group), have been widely studied for both basic chemistry and sol–gel processing [18,19]. Their vigorous reactions with water lead to titanium hydroxyle species (Ti-OH) that condense with either others titanium hydroxyle or titanium alkoxide leading finally to a three dimensional inorganic structures.

The association of TiO<sub>2</sub> synthesis by sol-gel process to polymer medium has been already investigated. Hu et al [20] highlighted the *in situ* formation of nanosized TiO<sub>2</sub> domains within poly(amide-imide) by a sol-gel process through a solution of both polymer and inorganic precursors. Wu [21] studied the *in situ* polymerization of titanium isopropoxide precursor in poly-ε-caprolactone (PCL) and in poly-ε-caprolactone grafted acrylic acid (PCL-g-AA) polymer matrices. The titanium dioxide precursor was pre-hydrolyzed prior to its injection in the molten polymer matrix. The authors evidenced the formation of different crystalline phases (anatase, rutile and Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as function of process conditions and polymer matrix. The same group studied the *in situ* generation of titanium dioxide particles in polylactide (PLA) and polylactide grafted acrylic acid matrices (PLA-g-AA) [22]. Similar results were obtained concerning the crystalline phase formation of titanium dioxide fillers. They highlighted by XRD measurements the generation of anatase and rutile crystalline phases in PLA matrix, whereas a Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystalline phase was formed in the PLA-g-AA matrix. The presence of the acrylic acid in the matrix leads to a change of the crystalline structure of TiO<sub>2</sub> to form Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Barlier et al [23] used X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy to study the influence of surrounding humidity on the hydrolysis-condensation reactions of titanium alkoxides in thin poly(N-vinylcarbazole) (PVK) matrix. They demonstrated that experimental conditions affect the reaction extent when the precursor is simply exposed to air humidity.

Besides these synthesis aspects, intensive studies demonstrated the antibacterial power of TiO<sub>2</sub> [24-27]. The titanium dioxide is considered as antibacterial agent under UV radiation. Physico-chemical properties play an important role in the antimicrobial activity of TiO<sub>2</sub>. In general, particles of less than 10 nm diameter are more toxic to bacteria such as *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa* [28, 29]. TiO<sub>2</sub> can destroy both Gram-negative and Gram-positive bacteria, although Gram-positive bacteria are less sensitive due to their ability to form spores [30]. Moreover, the concentration of TiO<sub>2</sub> usually required to kill bacteria varies between 100 and 1000 ppm, depending on the size of the particles and the intensity and wavelength of the light used for tests realization [30].

In this context, the aim of the present work is to study the structure and chemical composition of titanium dioxide particles prepared by sol-gel method in a molten polypropylene (*in situ* PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites). In particular, XPS and Raman spectroscopies were used to evaluate the chemical structure of the inorganic domains. The antibacterial properties of these nanocomposite materials were also investigated. Note that the morphology of these PP/TiO<sub>2</sub> was investigated in a previous work [31] by SAXS and TEM techniques. The sizes of titanium dioxide particles *in situ* generated in the polypropylene matrix are frequently lower than 10 nm.

## IV.2 Experimental part

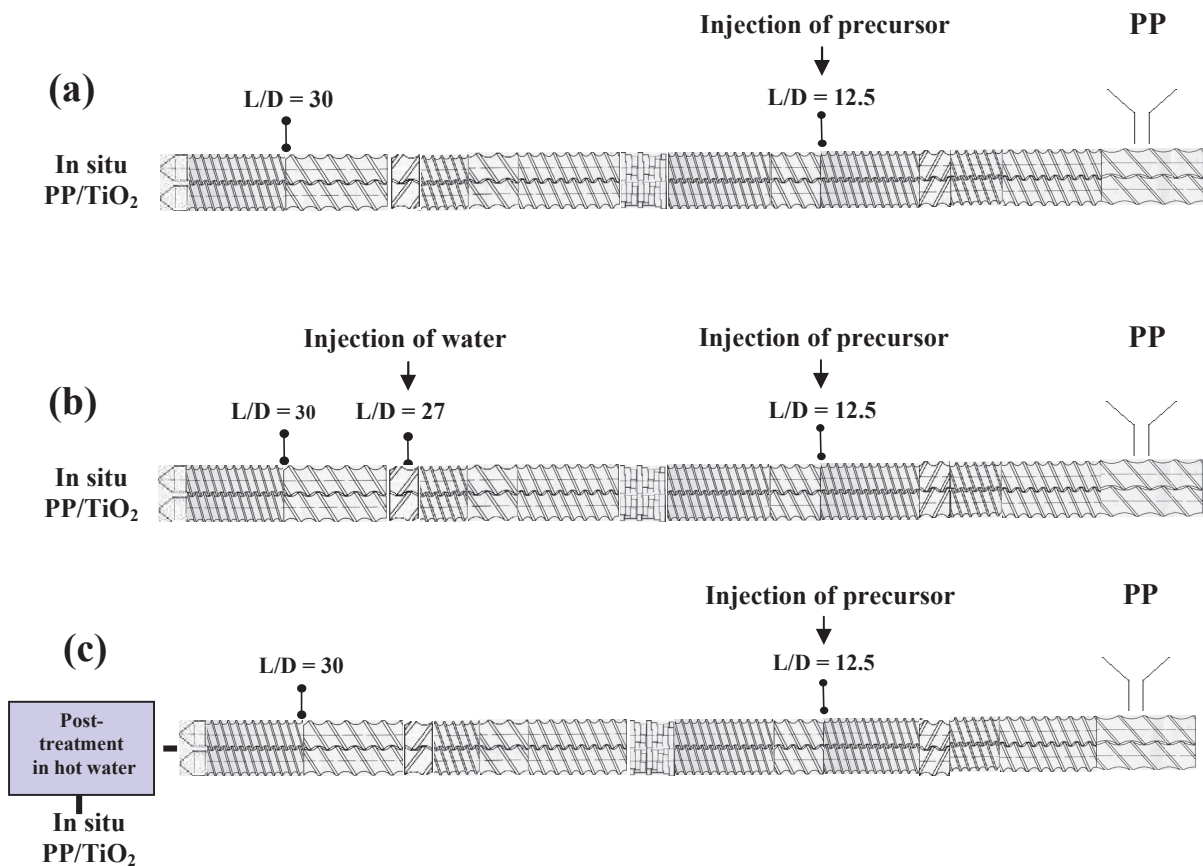
### IV.2.1 Materials

Polypropylene HP500N was kindly supplied from Basell company, “Moplen” HP 500N is a PP homopolymer. The zero shear viscosity of this polymer is  $3.7 \times 10^3$  Pa.s at T=200°C.

The titanium n-butoxide 97% from ABCR was used as inorganic precursor. This compound has the following characteristics: molar mass  $M=340 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , density  $\rho=0.99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  and boiling temperature:  $T_b=350^\circ\text{C}$ . The titanium dioxide anatase LO-CR-K was used as a reference and was supplied from SACHTLEBEN. These particles have the following characteristics: (density  $\rho=3.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , average diameter particle size = 525 nm).

### IV.2.2 Nanocomposite processing

The nanocomposites were prepared using a co-rotating twin screw extruder (Leistritz LSM 30-34, screw diameter  $D = 34$  mm, length to diameter ratio  $L/D = 34.5$ ). A specific screw profile, as shown in **Fig IV.1**, was designed for the in-situ synthesis of titanium dioxide in molten PP matrix. It is composed of a conveying zone with right-handed screw elements, a left-handed element for the PP melting before titanium n-butoxide injection, and two mixing zones, one with a kneading block of 5 discs staggered at 30° and a second one with a left-handed element before the die exit. The liquid titanium n-butoxide precursor was injected with a HPLC liquid pump and added to molten PP after the melting zone ( $L/D = 12.5$ ). The PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites were prepared by injection of 30 wt% of titanium n-butoxide precursor in order to achieve theoretically 9.3 wt% of titanium dioxide assuming that the hydrolysis-condensation reactions are completed. The feed rate and the screw speed were fixed to 3 kg/h and 200 rpm respectively. Three processing methods were developed as shown in **Fig IV.1**:



**Figure IV.1.** Synthetic methods of PP/TiO<sub>2</sub> via sol-gel process using reactive extrusion

- (a) without water
- (b) Water injection
- (c) Post-treatment in hot water

Method 1 (**Fig IV.1 (a)**) The hydrolysis-condensation reactions were initiated from the water contained in ambient air.

Method 2 (**Fig IV.1 (b)**) 5 ml/min as water feed rate was injected continuously at L/D=27 inside the extruder. The water was devolatilized at the barrel element at L/D= 30.

Method 3 (**Fig IV.1 (c)**) The processing conditions for the extruder are the same as in the method 1. As extra conditions, the PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites have undergone a post-treatment in hot water (80°C) for 72 h.

After preparation under these methods, the nanocomposites were preserved safe from the air in aluminium bag. Samples from method 3 were named *in situ* PP/TiO<sub>2</sub>.

For a comparative purpose, 9 wt% of TiO<sub>2</sub> anatase was mixed with molten PP using the same processing conditions (Screw speed, temperature, PP feed rate) as previously detailed. This reference sample was named PP/TiO<sub>2</sub> (anatase).

### ***IV.2.3 Conversion of hydrolysis-condensation reactions***

The coupling techniques between Thermogravimetric analysis (TGA), Gas Chromatography (GC) and Mass Spectrometry (MS) were used to determine the extend of hydrolysis-condensation reactions. The conversion was evaluated by measuring the quantity of residual butanol created during the measurement or imprisoned inside the sample.

The TGA experiments are performed with a TA Instruments (TA Q600) under an inert nitrogen atmosphere and under oxidative working conditions (air). The samples were heated at a heating rate of 100°Cmin<sup>-1</sup> from room temperature till 450°C. The released volatiles are transferred on-line to a gazes chromatography AGILENT 6890N with a constant feed rate and pressure equipped with an 19091 S 433 columns and then transferred to mass spectrometer Agilent MS 5973N (mass range m/z 10 à m/z 700). The flow rate is 50 ml.min<sup>-1</sup>.

The inorganic TiO<sub>2</sub> contents obtained from TGA measurement (the residual mass after pyrolysis at 450°C) fits quite well with calculated conversion rates values from TGA-GC-MS experiments.

### ***IV.2.4 Morphology and structure***

The morphologies of the PP nanocomposites were observed from Transmission Electronic Microscopy (TEM). The experiments were performed on a Philips CM12 with an accelerating voltage of 120 kV. Sample films of around 70 nm thick were made using a cryo-microtome equipped with a diamond knife at a temperature of -110°C.



The crystalline structure of the PP, PP/TiO<sub>2</sub> (anatase) and *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites were identified by X-ray diffraction (XRD) with a diffractometer (type HZG4-PC) employing Cu K $\alpha$  radiation. The accelerating voltage and the applied current were 35 kV and 20 mA, respectively.

Raman spectra of each sample were collected using a Perkin-Elmer 2000 NIR/FT-Raman spectrometer. The excitation source was a Spectron Laser Systems SL301 Nd-YAG laser, emitting at a frequency of 1064 nm. The instrument was equipped with an InGaAs detector operating at room temperature. Rayleigh line rejection was performed by a notch filter set which allowed the observation of Raman shifts over an effective spectral range of 3400-100 cm<sup>-1</sup>. Instrumental resolution was 4 cm<sup>-1</sup>.

Furthermore, *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), using PHI Quantera SXM instruments equipped with two ultrahigh-vacuum (UHV) chambers. The pressure in the chambers during the experiments was about 10<sup>-7</sup> Pa. A Mg K $\alpha$  X-ray source was used. The analyzer was operating at 20 eV pass energy for high resolution spectra and 50 eV for survey spectra. The X-ray photoelectron spectra were referenced to the C 1s peak (285 eV) resulting from the adventitious hydrocarbon (i.e. from the XPS instrument itself) present on the sample surface. The deconvolution of the spectra was carried out using Multipak (PHI) software.

#### ***IV.2.5 Antibacterial properties***

The test normalized JIS Z 2801: 2000 was used to determine the antibacterial activity of the PP/TiO<sub>2</sub> samples. This test measures the bactericidal activity of the deposit. The method consists in putting in contact a bacterial inoculum standardized with surface during a given time (between 18 and 24h). After this time the bacteria are counted and compared with the number of bacteria on the control sample. It should be stressed that incubation is carried out in a drying oven in the absence of light.

The stock *S. aureus* (CIP 4.83) and *E coli* (CIP 54127) were used. The suspension bacteria contained 2.5.10<sup>5</sup> CFU.ml<sup>-1</sup> by using the nutritive bubble to 8,5G of NaCl and 1G of peptone. 400  $\mu$ l of a suspension of bacteria were deposited on treated surface then covered with a sterile plastic film and placed in standard capsule Petri. The samples were then placed at 37°C during 24h. The data were calculated as log<sub>10</sub> bactericidal units (log<sub>10</sub> cfu/ml at t=0 minus log<sub>10</sub> cfu/ml at t=24h). All experiments were performed in double test. The data are reported as average values  $\pm$  the standard deviation.

## IV.3 Result and discussion

### IV.3.1 Synthesis of PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites

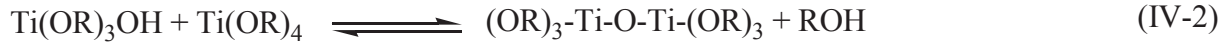
According to Livage et al. [32] the complexes and competitive reactions involved in the hydrolysis-condensation reactions of titanium dioxide precursors are the following:

1. Hydrolysis reaction



2. Condensation reactions

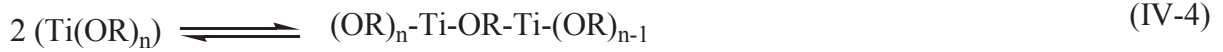
Alcoxolation:



Oxalation:



Olation:



The final structure and morphology of the synthesized titanium dioxide particles depends on the relative contribution of each of these reactions. Furthermore, external parameters such as the amount of water [33] are determinant in the kinetics and the final morphology of the titanium dioxide particles. Actually, it can be assumed that the final conversion is dependent to initial h ratio defined as  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{alkoxide}]$ .

The hydrolysis-condensation reactions conversion of the inorganic precursor observed through the assessment of residual butanol by ATG-GC-MS analysis for each methods (1), (2) and (3) are 65%, 97% and 91% respectively and the amount of inorganic filler obtained from TGA is around 9 wt% as expected (**Table IV.1**).

**Table IV.1.** Hydrolysis-condensation reactions conversions (%), weight percent of created TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> particles size as function of process methods

	Conversion %	wt% of TiO <sub>2</sub> in PP matrix	Particle diameter $\phi$ (nm)
Method (1)	65	8.7	<10
Method (2)	97	9.4	≈ 200
Method (3)	91	9.3	<10
Blending method	---	9	≈ 500

According to the method 1, the hydrolysis-condensation reactions of titanium dioxide precursor were initiated from the amount of water contained in ambient air and adsorbed on polypropylene pellets. Consequently, the ratio  $h$  may be considered as extremely low ( $h \ll 1$ ) and as a result the hydrolysis reaction conversions (Eq IV-1) are low and thus the development of Ti–O–Ti bands may be provided mainly through alcoxolation reaction (Eq IV-2).

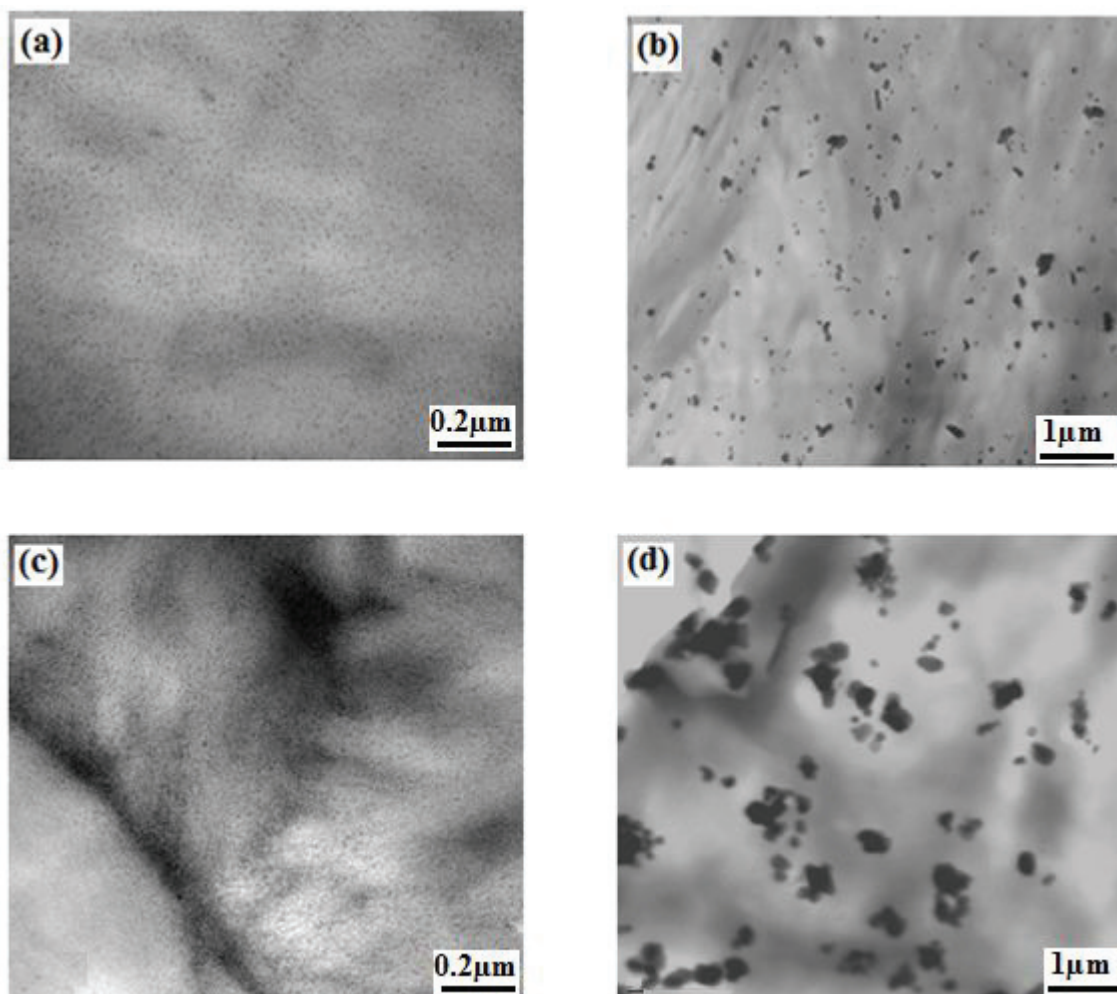
Regarding method 2, the injection of water inside the extruder enhances the final conversion to 97%. In this case, the ratio  $h$  is equal to 1, and consequently high hydrolysis reaction conversions (Eq IV-1) favour the formation of Ti-OH and reduce the relative contribution of alcoxolation reaction (Eq IV-2). Furthermore, the development of Ti-O-Ti bonds may be provided mainly through oxolation reaction (Eq IV-3). This development is more pronounced as this reaction is carried out at high temperature.

The method 3 differs from the Method 1 by the post-hydrolysis-condensation in hot water (80°C for 72h) of the samples processed with method 1. Note that a limiting parameter to make this synthesis method powerful could be the water diffusion through the solid polymer matrix. However, according to the work of Mishra et al [36] we calculated that the time of water diffusion in our samples (film of 1mm thick) to reach water equilibrium in PP is about 10h. This time is much lower than the post hydrolysis-condensation reactions time (72h). So, a high reaction conversion was therefore expected (91 %). We should also notice that in this case, the post-reactions were carried in the PP solid state after its re-crystallisation. The structure of these inorganic particles so synthesized will be determined and discussed later in details.

From a morphology point of view, **Fig IV.2** shows the TEM micrographs of these samples. Pronounced differences in titanium dioxide particles size and dispersion were observed depending on the preparation methods. The dark portions represent the electron denser titanium

dioxide particles phase. The particle size is less than 10 nm in diameter in the case of the PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared via method 1 and 3 as shown in **Fig IV.2a** and **Fig IV.2c** respectively. Furthermore, Sanchez et al [37] demonstrated that the initial h ratio is one of the key parameters affecting the final morphology and structure of the forming titanium dioxide. They showed that when  $h < 1$ , such as in method (1), the formation of small titanium oxo-organo clusters is favoured. In the present case, these small entities lead to formation of the nanometric inorganic network in the polypropylene matrix (**Fig IV.2a**). In addition, according to our previous work [31], the size of the titanium dioxide particles in the *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposite prepared via method (3) is less than 10 nm (**Fig IV.2c**). Furthermore a fractal structure of these particles was highlighted with a characteristic aggregation size  $d_{\text{aggr}} \approx 130$  nm.

In the case of the processing method 2, the TiO<sub>2</sub> domains tend to agglomerate and their particle size are around 200 nm as shown in **Fig IV.2b**. It can be pointed out that the addition of water inside the extruder favours the instantaneous formation of three-dimensionally developed TiO<sub>2</sub> particles, which allows phase separation and probably attractive interactions between the particles themselves that causes them to aggregate. Moreover, the morphology derived from this method 2 is close to the morphology of the PP/TiO<sub>2</sub> (anatase) nanocomposite prepared via a simple blending of TiO<sub>2</sub> anatase in molten polypropylene matrix. In this former case, the TiO<sub>2</sub> particles average size is around 0.5  $\mu\text{m}$ . Furthermore, it can be observed in **Fig IV.2d** that some particles tend to agglomerate.



**Figure IV.2.** TEM micrograph of PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposite materials prepared by different methods:

- (a) method (1)
- (b) method (2)
- (c) method (3)
- (d) blending method

### IV.3.2 Structural study

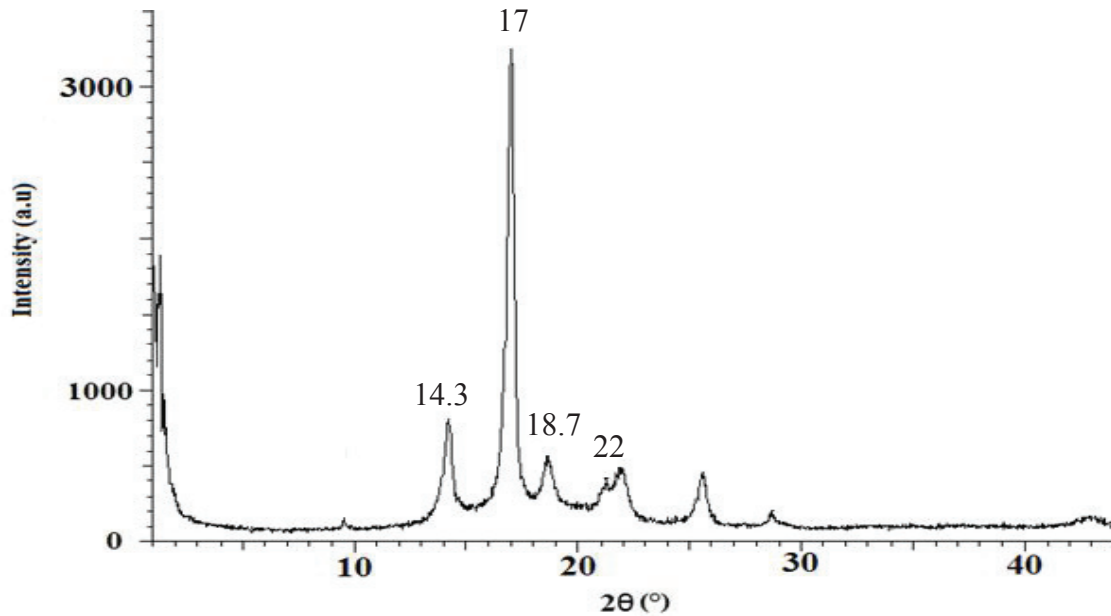
From a structural point of view, we focused only on the nanocomposites obtained from method (3) because of these promising morphology and high level of conversion.

X-ray diffraction analysis was used to study the crystalline structures of the *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposite. Using Bragg's equation, the interlayer distance of the nanocomposite can be determined as:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (\text{IV-6})$$

Where  $d$  is the interplanar distance of diffraction faces,  $\theta$  is the diffraction position and  $\lambda$  is the wavelength of incident X-rays.

The XRD spectrum of polypropylene matrix is shown in **Fig IV.3**. The XRD pattern confirms the established  $\alpha$ -monoclinic form of the polypropylene. The crystalline peaks observed at  $2\theta$  values of 14.3°, 17°, 18.7° and 22° are due to (110), (040), (130) and (041) planes, respectively [38,39].



**Figure IV.3.** XRD pattern of polypropylene matrix

A comparison of *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposite with PP matrix spectra reveals two new peaks at  $2\theta = 2.8$  and  $16.5^\circ$  (**Fig IV.4**). According to Wang et al [40], these two peaks can not be attributed to anatase or rutile titanium dioxide crystalline phase as these crystalline peaks are respectively observed at about  $25^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $48^\circ$ ,  $54^\circ$ ,  $63^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $75^\circ$  and  $83^\circ$ . In our case, the first broad peak observed at  $2\theta=2.8^\circ$  may be a signature of fine dispersion of TiO<sub>2</sub> in polymer matrix. This peak was previously identified by Wu [21]. Wu observed two peaks at  $2.9$  and  $2.6^\circ$  for PCL/TiO<sub>2</sub> and PCL-g-AA/TiO<sub>2</sub> respectively and associated these two peaks to the state of dispersion of the TiO<sub>2</sub>, the greater spacing for the PCL-g-AA system indicating a more successful modification. The second new peak observed at  $2\theta=16.5^\circ$  is not yet attributed in the literature.

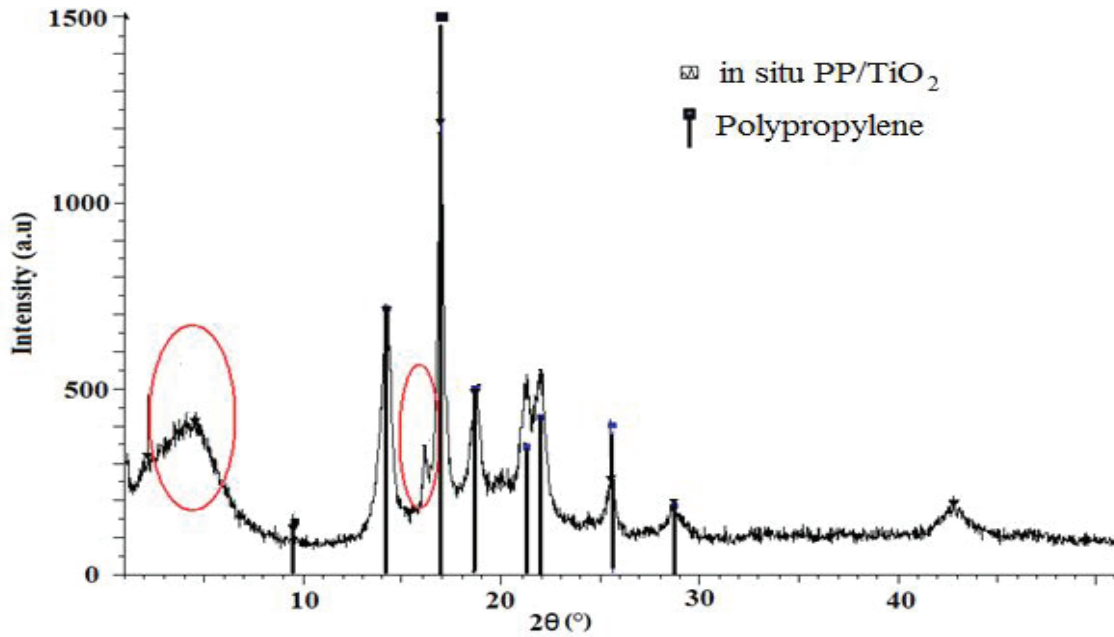


Figure IV.4. Comparison of XRD spectra of PP and in situ PP/TiO<sub>2</sub>

Complementary results were obtained from Raman measurement. Therefore, **Figs IV.5-7** compare Raman spectra of PP (**Fig IV.5**), PP/TiO<sub>2</sub> (anatase) (**Fig IV.6**) and *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> (**Fig IV.7**) nanocomposites.

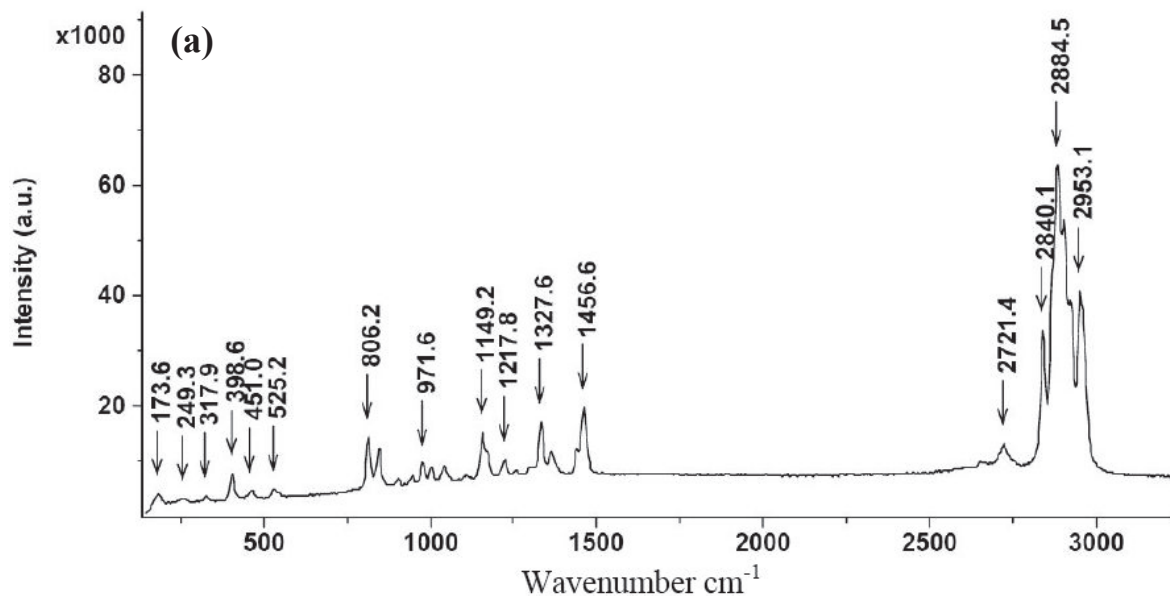
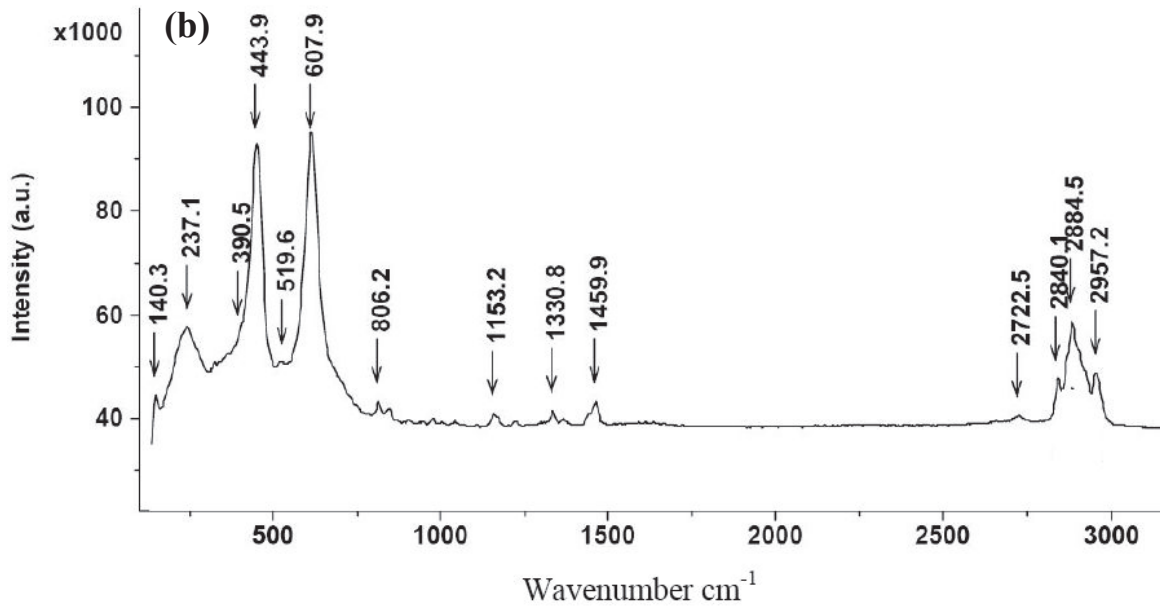


Figure IV.5. Raman spectra of the polypropylene

**Fig IV.6** depicted the band vibrations at 140 and 519 cm<sup>-1</sup> attributed to the anatase structure and the band vibrations at 237, 444 and 607cm<sup>-1</sup> characteristic of rutile crystalline phase. These attributions have been done according to the results of Ohsaka [41]. Indeed, for a single crystal, Ohsaka [41] determined six Raman active modes for anatase at 144 cm<sup>-1</sup>, 197 cm<sup>-1</sup>,

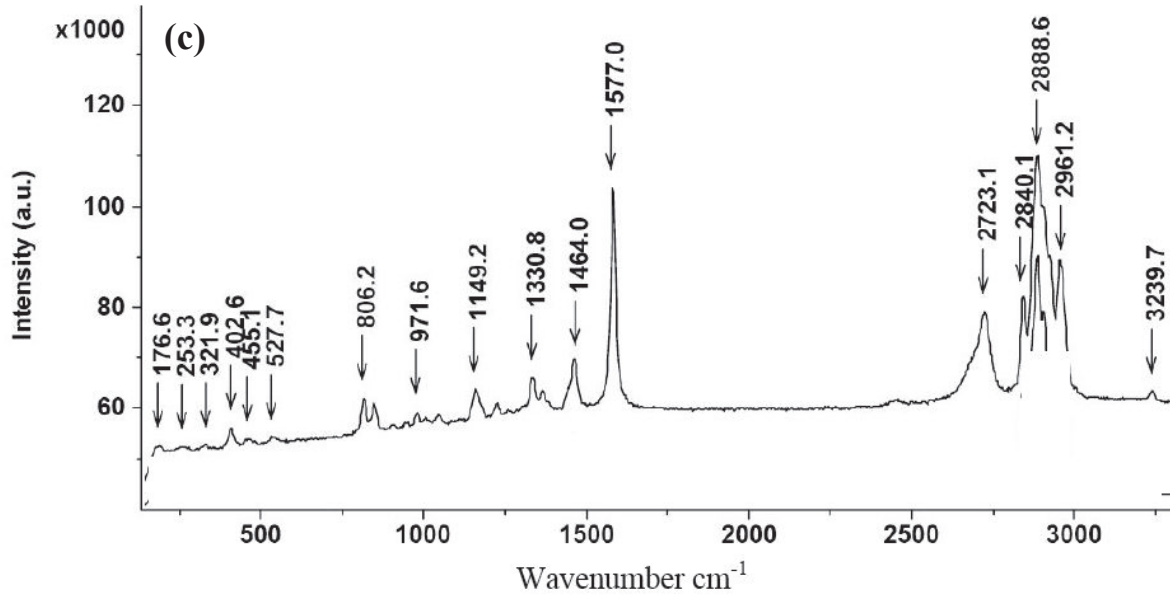
399 cm<sup>-1</sup>, 513 cm<sup>-1</sup>, 519 cm<sup>-1</sup> and 639 cm<sup>-1</sup>. On the contrary, rutile has four Raman active modes which are from a single crystal [42], the allowed modes were detected at 143 cm<sup>-1</sup>, 447 cm<sup>-1</sup>, 612 cm<sup>-1</sup> and 826 cm<sup>-1</sup>.



**Figure IV.6.** Raman spectra of PP/TiO<sub>2</sub> (anatase)

For *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> neither anatase nor rutile were detected as shown in Fig IV.7. This spectrum is not associated with amorphous titanium dioxide. In fact, amorphous TiO<sub>2</sub> had three weak and broad ripples at 171, 422 and 616 cm<sup>-1</sup> as described by Huang et al [43]. However, in the case of *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> sample two new band vibrations were detected at 1577 and 3240cm<sup>-1</sup> that can be assigned to (-OH) vibrations. An additional band was identified at 455 cm<sup>-1</sup> assigned to Ti-O vibrations of three-fold coordinated oxygen atoms in Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [43-45]. A band at 253 cm<sup>-1</sup> has also been assigned to  $\delta_{Ti-O}$  vibration of Ti-O-Ti units in peroxytitanium systems [46]. To summarize, Raman spectroscopy and XRD highlight the presence of inorganic titanium dioxide derivatives particles in the polypropylene matrix. These techniques clearly indicate the absence of crystalline phase such as anatase or rutile. The structure of titanium dioxide particles created by sol-gel method at low temperature (200°C) could be supposed as mainly amorphous Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub> chemical structure.





**Figure IV.7.** Raman spectra of *in situ* PP/TiO<sub>2</sub>

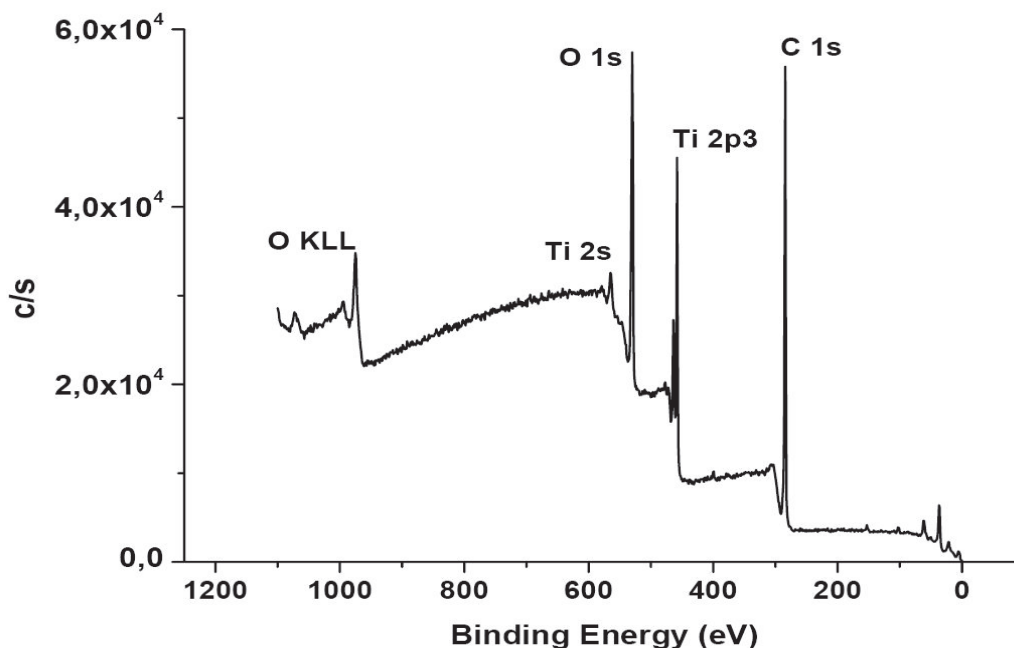
On the other hand, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) has been used to identify the nature of chemical bonds between titanium atom and other atoms (like oxygen, carbon, etc.) [47-53]. With this technique the extend of hydrolysis–condensation reactions of titanium dioxide precursor in molten polypropylene matrix could also be evaluated.

First the analysis is performed on the constituent elements of carbon, oxygen, nitrogen and titanium (**Fig IV.8**).

From the observed XPS peaks, the relative atomic concentration of the individual elements can be calculated as follows:

$$C_i = \frac{A_i / S_i}{\sum_j^m A_j / S_j} \quad (\text{IV-7})$$

Where  $A_i$  is the photoelectron peak area of the element  $i$ ,  $S_i$  is the sensitivity factor for the element  $i$ , and  $m$  is the number of measuring elements.



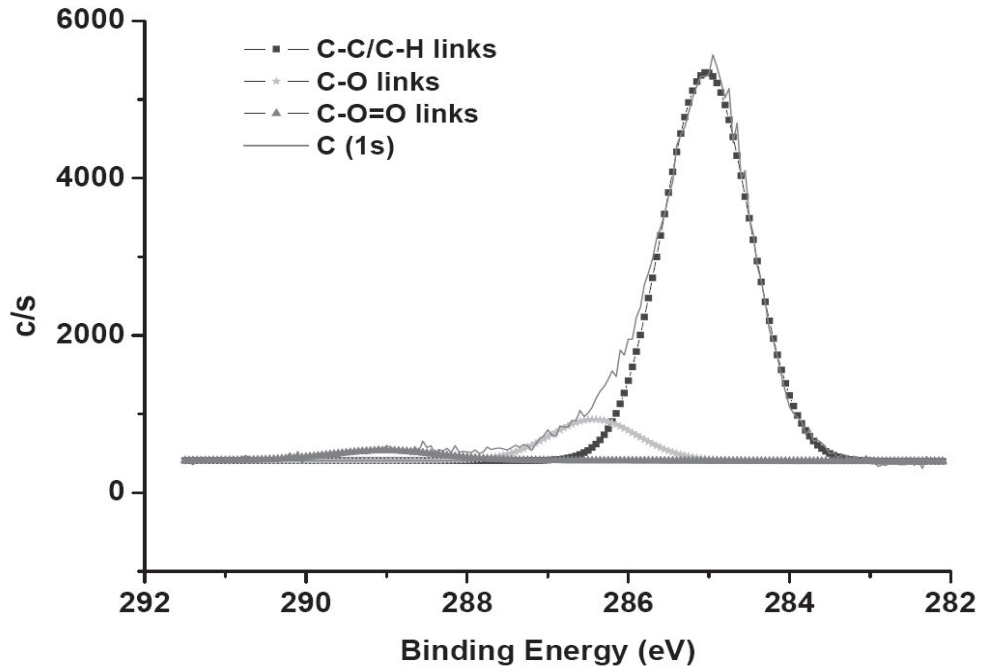
**Figure IV.8** Full range XPS spectra for *in situ* PP/TiO<sub>2</sub>

The component contents of PP and *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposite are reported in **Table IV.2**. For the PP reference, only expected carbon was found. The peak due to C (1s) was detected at 285 eV and is attributed to (C-C/C-H) links characteristic of PP matrix.

**Table IV.2** XPS data on the chemical composition of the different samples.

	C	O	Ti	N	Si
PP	100	--	--	--	--
PP/TiO <sub>2</sub> (anatase)	99.6	0.3	0.1	--	--
<i>In situ</i> PP/TiO <sub>2</sub>	62.9	27.5	8.3	0.6	0.7

In the case of PP/TiO<sub>2</sub> (anatase) C, O, Ti were detected with a ratio between Ti and O in agreement with the main TiO<sub>2</sub> contribution. Whereas, in the case of *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposite, C, O, N, Ti and Si were detected (**Fig IV.8**) with respectively 62.9, 27.5, 0.6, 8.3 and 0.7 % as concentration. For deeper analysis, the peaks due to C(1s), O(1s) and Ti(2p) were deconvoluted in the regions 290-283, 535-528 and 466-456 eV respectively (**Fig IV.8**). First, the C(1s) core-level spectrum of the PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposite (**Fig IV.9**) can be curve-fitted four three components at about 285, 286.4, 287.8 and 288.8 eV, corresponding to the C-C/C-H (86%), C-O (9%), O-C-O/C=O (< 1%) and O-C=O (3%). The component peak at 285 eV in the C(1s) peak is attributed to the carbon atoms of the PP matrix, the peak at 286.4 corresponds to carbon in the titanium n-butoxide precursor which did not react.



*Figure IV 9 XPS C(1s) of the in situ PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposite material*

Second, the O(1s) spectra display three components with different relative intensities (**Fig IV. 10**). The binding energy at 530.3 eV associated with the Ti–O–Ti vibration (64%) could be correlated the condensation degree after condensation reactions. A condensation degree equal to 17.6 % was calculated knowing that the oxygen amount in the sample is 27.5%. The second binding energy was observed at 531.9 and is attributed to the oxygen of the Ti-O-H or Ti-O-C bonds (27%) and finally the binding energy at 533.2 eV is attributed to a C–O bond (9%) and confirm the value obtained below with the C(1s) core-level (C-O band = 9%).

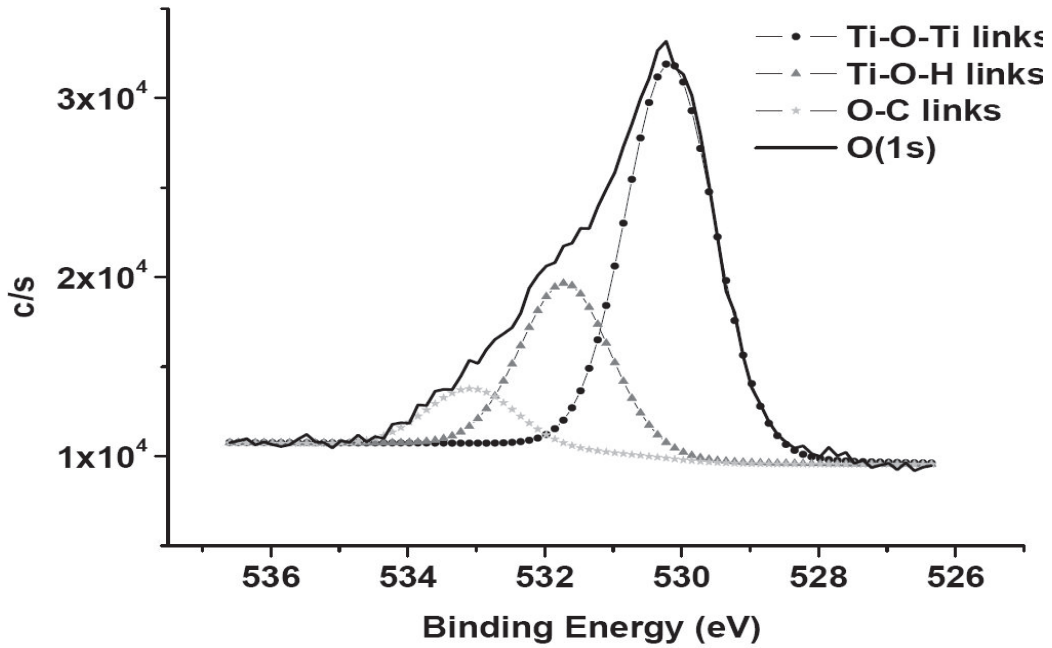


Figure IV.10 XPS O(1s) of the in situ PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposite material

We further analysed the portion of XPS spectrum in the region corresponding to Ti(2p). **Fig IV.11** revealed that two typical photoelectron peaks at 458.9 and 464.8 eV, representing bulk Ti(2p<sub>3/2</sub>) and surface Ti(2p<sub>1/2</sub>) respectively. These observations have already been reported in the case of the generation of polyimide/TiO<sub>2</sub> hybrid film [47] and polyethylene terephthalate PET /TiO<sub>2</sub> nanocomposites [52].

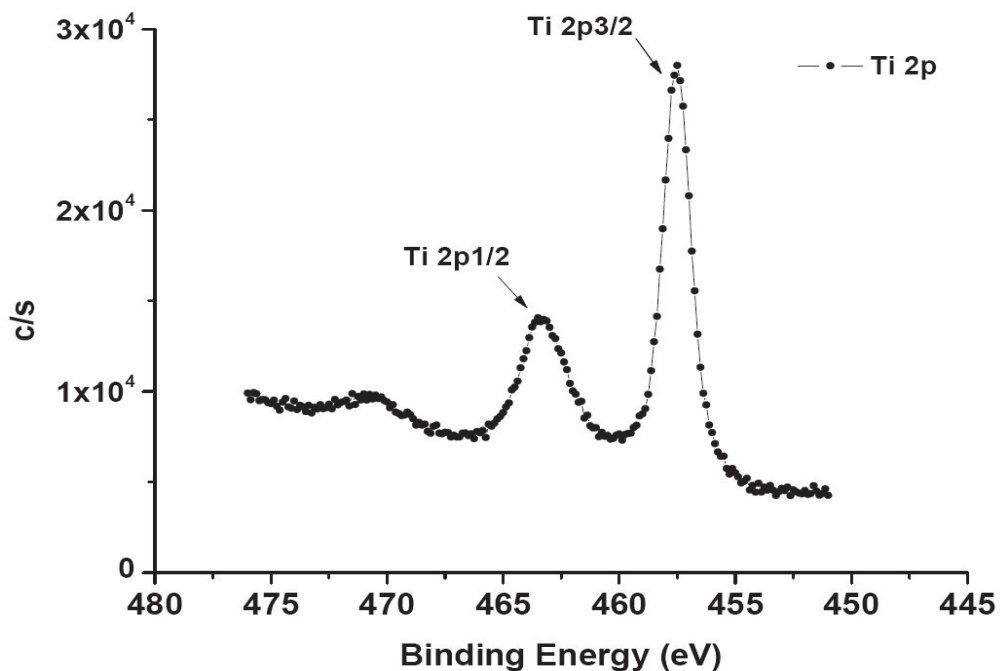


Figure IV.11 XPS Ti 2p of the in situ PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites materials

Other information that is worth noticing here is that the relative intensity of these two peaks suggest that the most of the TiO<sub>2</sub> remained in the bulk phase and the amount of TiO<sub>2</sub> at the sample surface is minor. Concerning the Ti(2p<sub>3/2</sub>) peak, the literature [53-56] indicates that the Ti(2p<sub>3/2</sub>) binding energy around 461 eV corresponds to Ti in tetrahedral environment and that around 459 eV corresponds to Ti in an octahedral environment. Tetrahedral and octahedral environments can be assigned to non condensed and condensed titanium alkoxides, respectively. In our case, the Ti(2p<sub>3/2</sub>) was observed at 458.9 eV which indicates the octahedral environment and as a conclusion the presence of condensed *in situ* titanium dioxide within the polypropylene matrix.

### IV.3.3 Antibacterial properties

The antibacterial properties of the PP, PP/TiO<sub>2</sub> (anatase) and *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> on E. coli and S. aureus have been studied. The results are shown in **Table IV.3**.

**Table IV.3** Antibacterial activity of PP, PP/TiO<sub>2</sub> (anatase) and *in situ* PP/TiO<sub>2</sub>

Samples	Test bacteria*	Ct24 (CFU)	Log(Ct24)	Activity** (Log)	Standard deviation
Glass reference	E. Coli	33000000	7.52	--	0.05
	S. aureus	11600000	6.05	--	0.02
Samples	Test bacteria*	Et24 (CFU)	Log(Et24)	Activity** (Log)	Standard deviation
PP	E. Coli	21400000	7.33	<1	0.15
	S. aureus	11000000	6.04	<1	0.08
PP/TiO <sub>2</sub> (anatase)	E. Coli	35400000	7.55	<1	0.09
	S. aureus	220000	5.34	<1	0.41
<i>In situ</i> PP/TiO <sub>2</sub>	E. Coli	30	1.48	6.04	0.05
	S. aureus	5650	3.75	2.3	1.85

\*Bacteria tested: *Escherichia coli* CIP 54 127 and *Satphylococcus aureus* CIP 4.83, 400 µl of suspension at 2.5 10<sup>5</sup> UFC/ml

\*\* Activity = log(Ct24) – log(Et), Ct is the reference medium and Et is the medium sample.

We can observe that the antibacterial effect after 24 hr for PP and PP/TiO<sub>2</sub> (anatase) is relatively weak whereas the antibacterial effect increases remarkably with *in situ* PP/TiO<sub>2</sub>. For exemple, in the case of E.Coli bacteria, only 30 CFU from 33.10<sup>6</sup> CFU survived after 24 hr of incubation. Previous works [57-59] have demonstrated strong antimicrobial properties for polymer/TiO<sub>2</sub> (anatase) through a mechanism including photocatalytic production of reactive oxygen and hydroxyl free radicals [47]. This indicates that the antibacterial effect of PP/TiO<sub>2</sub> (anatase) is associated with photocatalytic reaction which exposure to light source.

The general photocatalytic reaction mechanisms were proposed by many researchers [57, 60, 61]. The overall result of anatase photocatalysis (free radical reaction) is the formation of the strong oxidative species  $OH^\bullet$  and  $O_2^\bullet$ . Peng et al [57] demonstrated that the bactericidal cell death is directly proportional to the concentration of these oxidative species.

An attractive feature of TiO<sub>2</sub> photocatalytic is its potential to be activated by visible light or sun light. Whereas, generally the antibacterial activity was tested according to the standard JIS Z 2801: 2000 with *S. aureus* and *E. coli*. The incubation is carried out in a drying oven in the absence of light. As a result, a weak antibacterial effect was observed for PP/TiO<sub>2</sub> (anatase). Their activity is less than 1Log in absence of light source.

Concerning the *in situ* PP/TiO<sub>2</sub>, XRD and Raman spectroscopy show the formation of Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub> chemical structure in the polymer matrix. Although the absence of light, the titanium hydroxyl species could explain the bactericidal activity of the *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> sample as shown in **Table IV.3**. Actually, the activity of the *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> against *E. coli* was 6.04Log and 2.3Log against the *S. aureus*. The bactericidal activities of titanium dioxide nanoparticles against these bacteria may originate from the following facts.

Works of the literature [62, 63] highlighted the effect of the size of titanium dioxide on the bactericide effect. The decrease in the size of the titanium dioxide particles prepared by *in situ* method led to the increase of the specific area, which could be at the origin of the significant antibacterial activity observed for *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> compared to PP/TiO<sub>2</sub> (anatase). As shown in **Fig IV. 2**, the average size of titanium dioxide particle is below 10 nm for *in situ* nanocomposites whereas the average size of TiO<sub>2</sub> (anatase) particles is 0.5 μm. Further, the specific surface area for each sample can be calculated according to the following equation.

$$S = \frac{3}{1000r \cdot \rho} (\text{m}^2\text{g}^{-1}) \quad (\text{IV-8})$$

Where  $r$  is the radius of titanium dioxide particles and  $\rho$  is their density (anatase: density  $\rho=3.9\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). We supposed that the titanium dioxide particles have a spherical geometry and all have the same diameter. As a result, for the TiO<sub>2</sub> (anatase), the calculated specific area is  $2\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , whereas, for the *in situ* generated titanium dioxide particles the specific area is more important and close to  $100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . According to previous works [64-66], the increase of specific area for the titanium dioxide particles generated *in situ* could be one possible explanation of the enhancement of bactericide efficiency of PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposite materials.

On the other hand, as demonstrated by XPS, the presence of titanium in octahedral environment leads to the tendency for these ions to reach additional coordination. In that case, these

sites are photocatalytically active [67, 68]. So the production in our conditions to such environment associated to the important specific area will preferentially react with specific groups of the bacteria. Also the high surface area results in the generation of more hydroxyl radicals that could enhance the decomposition of the bacteria [67].

#### IV.4 Conclusion

The aim of the present work was to study the influence of the processing conditions on the structure and chemical composition of titanium dioxide particles generated *in situ* inside a molten polypropylene matrix via a sol gel process.

In the first part, the influence of the process conditions on the extent of the hydrolysis-condensation reactions was investigated. This part allowed us to choose the best processing method in order to prepare the PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposite with a fine morphology of the TiO<sub>2</sub> particles (diameter lower than 10nm) and a high conversion of the hydrolysis-condensation reactions of the inorganic precursor.

In the second part, we investigated the chemical structure and antibacterial properties of these selected *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposite prepared. For this purpose, the Raman, XRD and XPS techniques were used and allowed us to suggest the Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub> structure formation. We calculated from XPS analysis that the condensation degree is 17.6 % for *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> sample prepared via sol gel. This samples exhibited high antibacterial activity. The activity against E.Coli was 6.04Log and 2.3Log against the S. aureus. Finally, we supposed that the Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub> chemical structure and the fine morphology could explained the strong bactericidal activity of the *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposite.

## Reference

- [1] P. Innocenzi, G. Brusatin, *Chem Mater*, 13, 3126-3139, 2001
- [2] L.V. Interrante, *J Chem Mater*, 7, 1751-1752, 1995.
- [3] S. Komarneni, *J Mater Chem*, 2, 1219-1230, 1992.
- [4] H. Gleiter, *Adv Mater*, 4, 474-481, 1992.
- [5] B.M. Novak, *Adv Mater*, 5, 422-433, 1993.
- [6] M. Koelsch, S. Cassaignon, C. Ta Thanh Minh, J.F. Guillemoles, J.P. Jolivet, *Thin Solid Films*, 451, 86-92, 2004.
- [7] Y. Hu, H.L. Tsai, C.L. Huang, *J Eur Ceram Soc*, 23, 691-696, 2003.
- [8] C. Wu, Y. Yue, X. Deng, W. Hua, Z. Gao, *Catalysis Today*, 93, 863-869, 2004.
- [9] I. Kroschwitz, M. Howe-Grant, *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, 24, 235-241, 1997.
- [10] J.E. Rekoske, M.A. Barteau, *J. Phys. Chem.*, 101, 1113-1124, 1997.
- [11] M. Ahmed, Y.A. Attia, *J. Non-Cryst. Solids*, 186, 402-407, 1995.
- [12] C.J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Gratzel, *J Amer Ceram Soc.*, 80, 3157-3171, 1997.
- [13] A. Kubacka, C. Serrano, M. Ferrer, H. Lunsdorf, P. Bielecki, M.L. Cerrada, M. Fernandez, M. Fernandez-Garcia, *J Amer Chem Soc.* 7, 2529-2534, 2007.
- [14] A. Kubacka, M. Ferrer, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, *Applied Catalysis B : Environnemental*, 84, 87-93, 2008.
- [15] M.C. Henriette de Azeredo *Food research international*, 42, 1240-125, 2009.
- [16] K. Zerdin, M.A. Horsham, R. Durham, P. Wormell, A.D. Scully, *Reactive functional polymers*, 69, 821-827, 2009.
- [17] C.C. Peng, M.H. Yang, W.T. Chiu, C.H. Chiu, C.S. Yang, Y.W. Chen, K.C. Chen, R.Y. Peng, *Macromol.Biosci*, 8, 316-327, 2008.
- [18] L.I. Bekkerman, I.P. Dobrovolskii, A.A. Ivakin, *Russian J. Inorg. Chem.*, 21, 223-232, 1976.
- [19] M. Vallet-Regi, J. Pena, A. Martinez, J.M. Gonzalez-Calbet, *J. Mater. Res.* 8, 2336-2343, 1993.
- [20] Q. Hu, E. Marand, *Polymer*, 40, 4833-4836, 1999.
- [21] C.S. Wu, *J Appl Polym Sci*, 92, 1749-1757, 2004.
- [22] C.S. Wu, H.T. Liao, *J Appl Polym Sci*, 108, 2280-2289, 2008.



- [23] V. Barlier, D. Leonard, G. Boiteux, J. Davenas, F. Boisson, V. Bounor-Legare, *Journal of Non-Cryst solids*, 355, 386-392, 2009.
- [24] J.M.C. Robertson, J. Robertson, L.A. Lawton, *J Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 175, 51-56, 2005.
- [25] A.G. Rincon, C. Pulgarin, *Appl Cat B: Environmental*, 44, 263-284, 2003.
- [26] C. C. Trapalis, P. Keivanidis, G. Kordas, M. Zaharescu, M. Crisan, A. Szatvanyi, M. Gartner, *Thin Solid Films*, 433, 186-190, 2003.
- [27] K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Environ. Sci. Technol*, 32, 726–728, 1998.
- [28] X.H. Xu, W.J. Brownlow, S.V. Kyriacou, Q. Wan, J.J. Viola, *Biochemistry* 43,10400-10413, 2004.
- [29] S.K. Gogoi, P. Gopinath, A. Paul, A. Ramesh, S.S. Ghosh, *Langmuir*, 22, 9322–9328, 2006.
- [30] C. Wei, W.Y. Lin, Z. Zainal, N.E. Williams, K. Zhu, A.P. Kruzic, R.L. Smith, K. Rajeshwar, *Environ. Sci. Technol.* 28, 934–938, 1994.
- [31] W. Balhoul, V. Bounor-Legaré, L. David, C. Cassagnau, *J. Poly. Sci: Part B Physic*, 48, 1213-1222, 2010.
- [32] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.* 18, 259-341, 1988.
- [33] Terabe K, Kato K, Miyazaki H, Yamaguchi S, Imai A, Iguchi YJ. *Mater Sci*, 29, 1617-1622, 1994.
- [34] X. Yi, J. Pellegrino, *J. Polym Sci : Part B : Polym Phys*, 40,980-991, 2002.
- [35] T.M. Ton-That, B.J. Jungnickel, *J.Appl Polym Sci* , 74, 3275-3285, 1999.
- [36] S. Mishra, J. Verma, *J Appl Polym Sci*, 101,2530-2537, 2006.
- [37] Sanchez, C.; Livage, J.; Henry, M.; Babonneau, F. , *J Non-Cryst solids*, 100, 65-76, 1988.
- [38] Z. Stojanovic, Z. Kacarevic-Popovic, S. Galovic, D. Milicevic, E. Suljovrujic, *Poly. Degrad. Stab*, 87, 279-283, 2005.
- [39] K. Sen, P. Kumar, *J. Appl. Poly. Sci*, 55, 857-869, 1995.
- [40] D. Wang, C. Song, Y. Lin, Z. Hu, *Mater. Lett.* 60,77-81, 2006.
- [41] T. Ohsaka, F. Izuni, Y. Fujiki, *J. Raman Spectrosc*, 7, 321-323, 1978.
- [42] S.P.S. Porto, P.A. Fleury, T.C. Damen, *Phys. Rev.* 154, 522-526, 1967.
- [43] P. Huang, H. Chang, C. Tih Yeh, C. Wen Tsai, *Thermochimica Acta*, 297, 85-92, 1997.

- [44] B.C. Bunker, C.H.F. Peden, D.R. Tallent, S.L. Martinez, G.L. Turner, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 121, 105-109, 1988.
- [45] S.H. Shin, R.L. Aggarwal, B. Lax, J.M. Honib, Phys. Rev. B9, 583, 1974.
- [46] D.G. Culter, P.J. Hendra, G. Fraser, J.V. Dawkins, Development in Polymer Characterisation, 2, Applied Science Publishers, London, 3, 1980.
- [47] W. Whang, P.C. Chiang, Polymer, 44, 2249-2254, 2003
- [48] N. Furunkawa, Y. Yamada, M. Furunkawa, M. Yuasa, Y. Kimura, J. Polymer Sci A: Polym Chem, 35, 2239-2251, 1997.
- [49] D.G. Georgiev, R.D. Baird, G. Newaz, G. Auner, R. Witte, H. Herfurth, Appl Surface Sci, 236, 71-76, 2004.
- [50] V. Barlier, V. Bounor-Legaré, G. Boiteux, J. Davenas, D. Léonard, Appl Surface Sci, 254, 5408-5415, 2008.
- [51] W.C. Liaw, K.P. Chen, European Polymer Journal, 43, 2265-2278, 2007.
- [52] K. N. Pandiyaraj, V. Selvarajan, Y. Ha Rhee, H. Woo Kim, M. Pavese, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 79, 53-60, 2010.
- [53] Y. Gao, Y. Masuda, K. Koumouto, J. Korean Ceram, 40, 213-218, 2003.
- [54] Y. Gao, Y. Masuda, K. Koumouto, Langmuir, 20, 3188-3194, 2004.
- [55] Y. Gao, Y. Masuda, K. Koumouto, Chem. Mater, 16, 1062-1067, 2004.
- [56] L. Ge, M. Xu, H. Fang, M. Sun, Appl Surf Sci, 253, 720-725, 2006.
- [57] C.C. Peng, M.H. Yang, W.T. Chiu, C.H. Chiu, C.S. Yang, Y.W. Chen, K.C. Chen, R.Y. Peng, Macromol. Biosci, 8, 316-327, 2008.
- [58] A. Kubacka, C. Serrano, M. Ferrer, H. Lunsdorf, P. Pielecki, M.L. Cerrada, M. F. Garcia, M.F. Garcia, Nano Letters, 7, 2529-2534, 2007.
- [59] Z. Wang, G. Li, H. Peng, Z. Zhang, X. Wang, J Mater Sci, 40, 6433-6438, 2005.
- [60] I. Izumi, W.W. Dunn, K.O. Wilbourn, F.F. Fan, A.J. Bard, J. Phys. Chem, 84, 3207-3210, 1980.
- [61] C.S. Turchi, D.F. Ollis, J. Catal, 122, 178-192, 1990.
- [62] W. Su, S.S. Wei, S.Q. Hu, J.X. Tang, Journal of Hazardous Materials, 172, 716-720, 2009.
- [63] Y. Liu, X. Wang, F. Yang, X. Yang., Microporous and Mesoporous Materials, 114, 431-439, 2008.
- [64] Q. Cheng, C. Li, V. Pavlinek, P. Saha, H. Wang. Appl Surface Sci, 252, 4154-4160, 2006.

- [65] W. Su, S.S. Wei, S.Q. Hu, J.X. Tang. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 716-720, 2009.
- [66] Y. Liu, X. Wang, F. Yang, X. Yang. *Microporous and Mesoporous Materials*, 114, 431-439, 2008.
- [67] S. A. Amin M. Pazouki, A. Hosseinnia, *Powder Technology*, 196, 241-245, 2009.
- [68] P. Madhu Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry, *Thin Solid Films*, 358, 122-130, 2000.

# CHAPITRE V

## Morphology and Viscoelasticity of PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites Prepared by *In Situ* Sol-Gel method

Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 48,  
1213–1222 (2010)

W. Bahloul, V. Bounor-Legaré, L. David, P. Cassagnau

*Université de Lyon, France, F-69003, Université de Lyon 1, France, F-69622, CNRS UMR5223, Ingénierie des Matériaux Polymères : Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux, 15 Boulevard Latarjet, F-69622 Villeurbanne (France)*

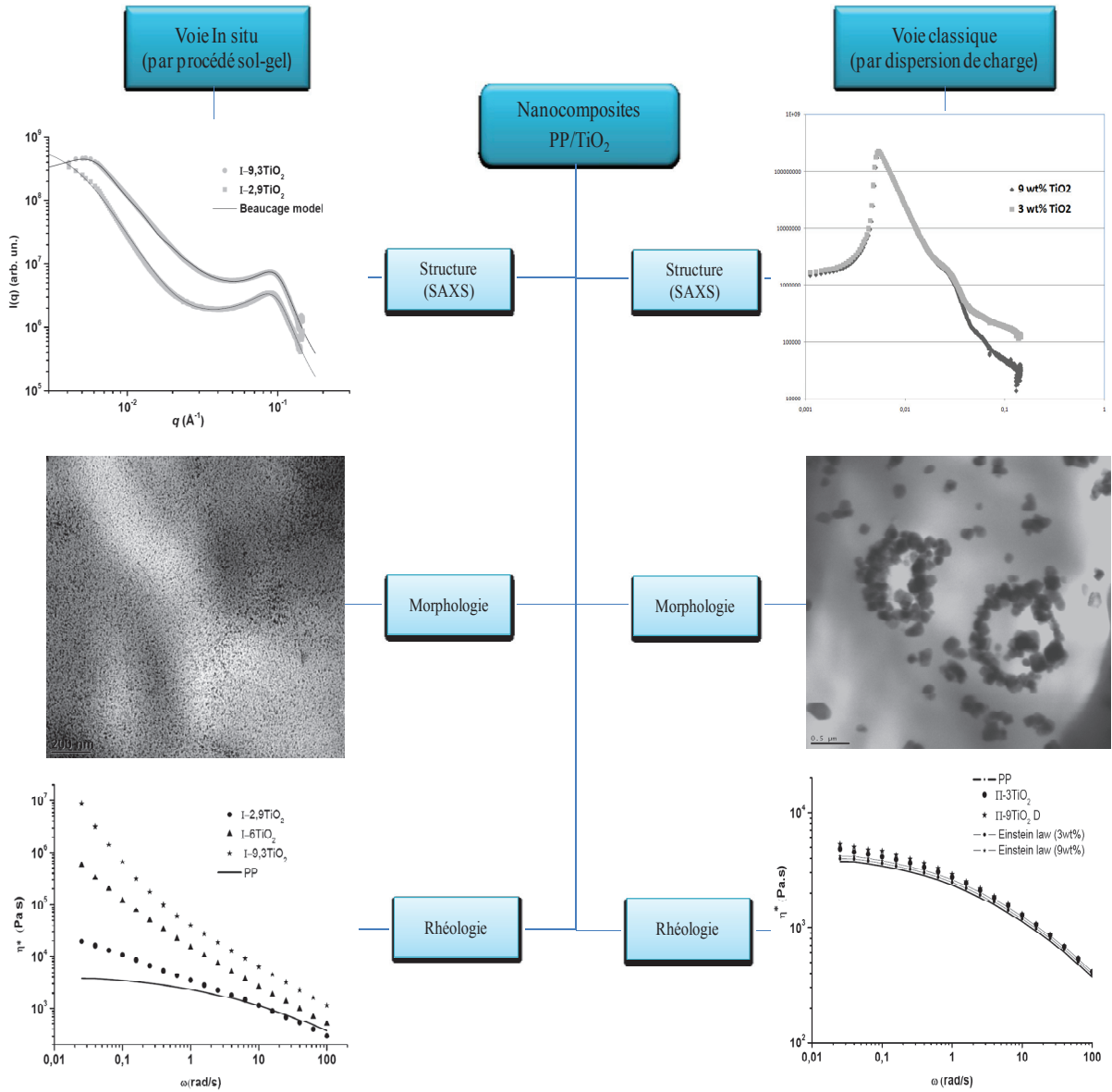
## **Objectif**

L'objectif de ce chapitre est d'étudier plus précisément les propriétés morphologiques et viscoélastiques des nanocomposites PP/TiO<sub>2</sub> obtenus par voie sol-gel et post-traitement en sortie d'extrudeuse (voir chapitre précédent). Des composites PP/TiO<sub>2</sub> préparés par simple dispersion du TiO<sub>2</sub> (anatase) dans la matrice polypropylène ont été utilisés comme références au cours de cette étude.

Dans la première partie de ce chapitre, la morphologie a été analysée par deux types de techniques : l'analyse par microscope électronique en transmission (MET) et la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, expériences conduites à l'ESRF à Grenoble sous la direction du Professeur Laurent David). Ces premières études montrent clairement une organisation fractale des particules de TiO<sub>2</sub> synthétisées *in situ*.

Cette organisation fractale des nanoparticules induit un comportement viscoélastique particulier de type réseau (gel-like behaviour) comparé à une simple dispersion de micro-charges. L'origine de ce comportement sera discutée sur la base de l'étude de la transition entre le régime linéaire et non-linéaire de la viscoélasticité (effet Payne)

L'organigramme suivant représente un résumé de ce chapitre.



## V.1 Introduction

Nanocomposite materials have been intensively studied from both academic and industrial viewpoints in the last few years. The most important parameters controlling properties of these materials are related to the dispersion of inorganic fillers. When adequately dispersed, small amount of inorganic fillers can drastically improve properties of the composite material, such as mechanical performance [1,2], flame retardance [3,4], chemical resistance<sup>5</sup>, dimensional stability [6-8], or gas permeability [9,10].

However, even if numerous processes have been developed to synthesize nanoparticles, many problems are encountered during processing for the dispersion of these nanofillers in polymer matrix and more particularly in molten conditions. An original way to overcome these problems is to synthesize the inorganic filler *in situ* in the polymer matrix by sol-gel methods. The sol-gel process [11-15] is based upon hydrolysis-condensation reactions of a metal alkoxide. This process leads to an inorganic network that causes the formation of nanoparticles and the dispersion of inorganic fillers throughout the polymer matrix. For example, the sol-gel method has already been reported for the preparation of nanocomposites based silicone rubber [16,17], polyisobutylene [18] and several diene rubbers [19-24]. Nevertheless, this method is suitable usually for amorphous polymers (rubbers and elastomers) since this method is based on the polymer swelling by the inorganic precursor solution.

Regarding polyolefin matrix, Sun et al. [25] reported the preparation of polypropylene/silica nanocomposites via a two-step methods: i) diffusion of the tetraethoxysilane (TEOS) through the polypropylene (PP) matrix using supercritical carbon dioxide as a carrier and swelling agent, ii) hydrolysis/condensation reactions of the precursors molecules confined in polymer network. Jain et al. [26,27] developed a new process, combining the sol-gel method with the solid-state modification consisting of grafting vinyl triethoxysilane (VTEOS). Following this, they prepared PP/silica nanocomposites, varying the degree of covalent interaction between silica nano-filler and matrix. Lastly, Dou et al. [28] reported a preparation of PP/silica nanocomposite by *in situ* sol-gel process using hyperbranched polyethoxysiloxane. More recently, our group studied [29] the preparation of nanocomposites and hybrids PP/SiO<sub>2</sub> by sol gel method from hydrolysis condensation in hot water of a alkoxysilane phase (tetrapropoxysilane, TPOS) pre-dispersed in PP under molten condition. On the other hand, several works have been published on the efficiency of the sol-gel process in the production

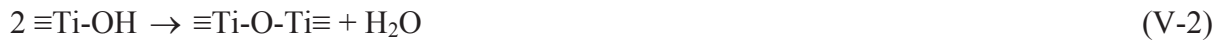
of high-quality titanium dioxide from titanium alkoxides precursor [30-33]. Actually the control of the size and dispersion of TiO<sub>2</sub> particles are of interest for specific applications such as photovoltaic [31] and biocide materials [34,35].

The sol-gel chemistry is based on the hydrolysis and condensation reactions of metal alkoxides, M(OR): where M is a metal ion and R an alkyl group (R = Me, Et . . .). In the case of titanium, hydrolysis leads to the formation of Ti-OH groups:



The condensation reactions lead to the formation of oxo bridges, Ti-O-Ti represented by the following reactions:

Oxalation or water elimination



And alcoxalation or alcohol elimination



Finally, the overall generalized reaction can be written as:



Although many papers have reported on the *in situ* generation of inorganic fillers by sol-gel methods, few works have been addressed the morphology of the inorganic phase at different scales.

On the other hand, there is still a debate [36] in the open literature on the origin of the enhancement of the nanocomposites properties such as the mechanical reinforcement. Such a debate has been clearly introduced by Jouault et al. [37] in their recent paper by describing the two main contributions. In few words, the first one is based on the idea that the nanoparticles form a connected network with a fractal arrangement at the different length scale. The second one is attributed to the interface between particle and filler and the associated mechanisms of adsorption-desorption and/or occluded chain confinement (Bound rubber). From their results obtained on well-dispersed fractal aggregate based on Polystyrene-Silica models, the authors



came to the conclusion that the formation of connected particles is the first order mechanism above the percolation threshold of the particles. For volume fraction lower than this percolation threshold the filler-matrix interaction is the dominant mechanism.

In the present paper, we first present in the experimental part the method for *in situ* generation of TiO<sub>2</sub> inorganic particles in a semi-crystalline polymer (PP). Second, we will characterize this filler dispersion in the PP matrix over a wide length range through the combination of small angle X-ray scattering (SAXS), transmission electron microscopy (TEM) and linear viscoelasticity in molten conditions. Finally, the relationships between fractal structure and viscoelasticity, including non linear behaviour (Payne effect) will be discussed from the comparison of PP nanocomposites filled with TiO<sub>2</sub> conventional fillers.

## V.2 Experimental part

### a. Materials

Polypropylene HP500N was kindly supplied from Basell company, “Moplen” HP 500N is a PP homopolymer. The zero shear viscosity of this polymer is  $3.7 \times 10^3$  Pa.s at  $T=200^\circ\text{C}$ .

The titanium n-butoxide 97% from ABCR was used as inorganic precursor. This monomer has the following characteristics: molar mass  $M=340\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , density  $\rho=0.99\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  and boiling temperature:  $T_b=350^\circ\text{C}$ . The titanium dioxide anatase LO-CR-K was used as preformed particle reference and was supplied from SACHTLEBEN. These particles have the following characteristics: (anatase: density  $\rho=3.9\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , average particle sizes 525 nm).

### b. Nanocomposite preparation

First of all, titanium n-butoxide was mixed with PP under molten conditions in a co-rotating twin screw extruder (Leistritz LSM30-34,  $D=34\text{ mm}$ ,  $L/D=34.5$ ). The processing parameters were set as following: Temperature  $T=200^\circ\text{C}$ , screw speed  $N=200\text{rpm}$ , flow rate  $=3\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ . Under these processing conditions, 10, 20 and 30 wt% of titanium n-butoxide were mixed with PP in order to achieve TiO<sub>2</sub> concentrations of 2.9, 6 and 9.3%wt respectively in PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. At the die exit of the extruder the extent of the hydrolysis was higher than 70% and fine particles dispersed in PP were observed by TEM analysis. In order to complete the hydrolysis/condensation process, the samples were placed in hot water ( $T=80^\circ\text{C}$ ) for three days. According to our previous work [38], the hydrolysis-condensation reaction of the inor-

ganic phase is then completed. These samples were named I-2.9TiO<sub>2</sub>, I-6TiO<sub>2</sub> and I-9.3TiO<sub>2</sub> respectively.

For a comparative purpose, anatase TiO<sub>2</sub> particles were mixed with molten PP in the same twin screw extruder under the same processing conditions. Two samples were prepared at the TiO<sub>2</sub> concentrations of 3 and 9%wt (II-3TiO<sub>2</sub> and II-9TiO<sub>2</sub> respectively). A summary of the prepared composites is shown in **Table V.1**.

**Table V.1.** Nanocomposite samples.

Sample	Preparation method	%wt of TiO <sub>2</sub> in PP matrix	$\Delta H_c$ (Jg <sup>-1</sup> )	$\chi_c$ (%)	$T_m$ (°C)
PP	—	—	98.3	47	163.5
I-2.9TiO <sub>2</sub>	<i>In situ</i>	2.9	101.2	48.4	163.7
I-6TiO <sub>2</sub>	<i>In situ</i>	6.0	102.3	48.9	164.1
I-9.3TiO <sub>2</sub>	<i>In situ</i>	9.3	99.4	47.5	163.4
II-3TiO <sub>2</sub>	Anatase dispersion	3.0	99.7	47.7	163.2
II-9TiO <sub>2</sub>	Anatase dispersion	9.0	101.7	48.6	164.2

*In situ* samples were obtained after three days of hydrolysis condensation in hot water ( $T=80^\circ\text{C}$ ) and crystalline aspect of each sample (with  $\chi_c^\infty(\text{PP}) = 209\text{Jg}^{-1}$ ).

On the other hand, in order to determine the nature of the viscoelastic behaviour of *in situ* TiO<sub>2</sub> nanocomposites a specific sample based on a polypropylene low mass was prepared. This sample was obtained from radical degradation ( $\beta$ -scission) of the PP chains by the addition of 0.15 wt % of DCP (Dicumyl peroxide 98%) under molten processing. According to the power law for the zero shear viscosity of entangled polymers ( $\eta_0 \propto M_w^{3.4}$ ) the mass molar of the degraded sample is then five times lower that the molar mass of the standard PP.

### c. Characterization techniques

The Transmission Electronic Microscopy (TEM) observations were performed on a Philips CM12 with an accelerating voltage of 120 kV. The TEM samples, around 70 nm thick, were made using a cryo-microtome equipped with a diamond knife at a temperature of  $-110^\circ\text{C}$ . At least three specimens were prepared for each sample, and observations were made at different locations of the specimen. All micrographs and sample preparations were performed at the Technological Centre of Microstructures of the University of Lyon 1.

Small-angle X-ray scattering (SAXS) studies were performed at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble (France) on BM02-D2AM beam-line. The data from

molten nanocomposites (T=200°C) were collected at incident photon energy of 16 keV. A bi-dimensional detector (CCD camera from Ropper Scientific) was used. All the data were corrected thanks to the software Bm2Img available on the beam-line, including dark current response (i.e. non-illuminated camera), flat field response (i.e. homogeneously illuminated camera) and taper distortions. Moreover, the contribution of the empty cell was subtracted to the scattering curves of the studied samples. The calculation of the scattering vector values  $q$  or the scattering angles  $2\theta$  was performed thanks to the use of the standard silver behenate [39].

The samples were analyzed in dynamic mode of shearing on a rheometer RMS800 (Rheometrics) using a parallel plate geometry with 25mm diameter. They were characterized at the temperature T=200°C. Nitrogen atmosphere was used to prevent thermo-oxidative degradation. The linear regime experiments were performed in frequency range  $10^{-2} \leq \omega$  (rad.s<sup>-1</sup>)  $\leq 10^2$ . However, strain sweep tests were performed from the initial strain value of 0.1% to a final strain value of 500%, at the angular frequency of 1rad.s<sup>-1</sup> to determine the shear rate range of the linear viscoelastic behavior of the samples.

### V.3 Results and discussion

#### a. Morphology

The morphology of PP/TiO<sub>2</sub> composite samples has been investigated by SAXS and TEM microscopy. First of all, it must be pointed out that the crystallization enthalpy ( $\Delta H_c$ ) and melting peak temperature for neat PP and PP nanocomposites were not affected by the addition of the TiO<sub>2</sub> (table 1).

SAXS experiments were performed at high temperature (T=200°C) above the melting temperature of the PP matrix. **Fig V.1** shows the variation (log-log plot) of the scattering intensity  $I$  versus the scattering vector  $q$  for I-2.9TiO<sub>2</sub> and I-9.3TiO<sub>2</sub> samples.

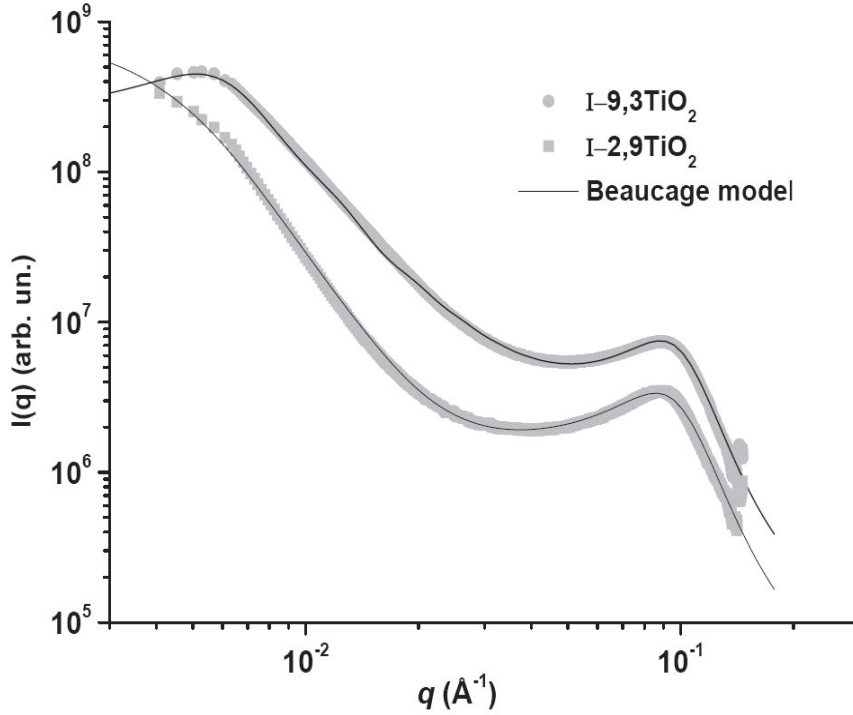


Figure V.1. SAXS data for I-2.9TiO<sub>2</sub> and I-9.3TiO<sub>2</sub> nanocomposites

The scattered patterns exhibit  $I \propto q^{-1.5}$  and  $I \propto q^{-3.5}$  power law scattering in the low  $q$  region for these both samples respectively. We relate this scattering behaviour with the fractal morphology of aggregates of TiO<sub>2</sub> particle. Accordingly, the scattering intensity in SAXS is given by the power law [40]:

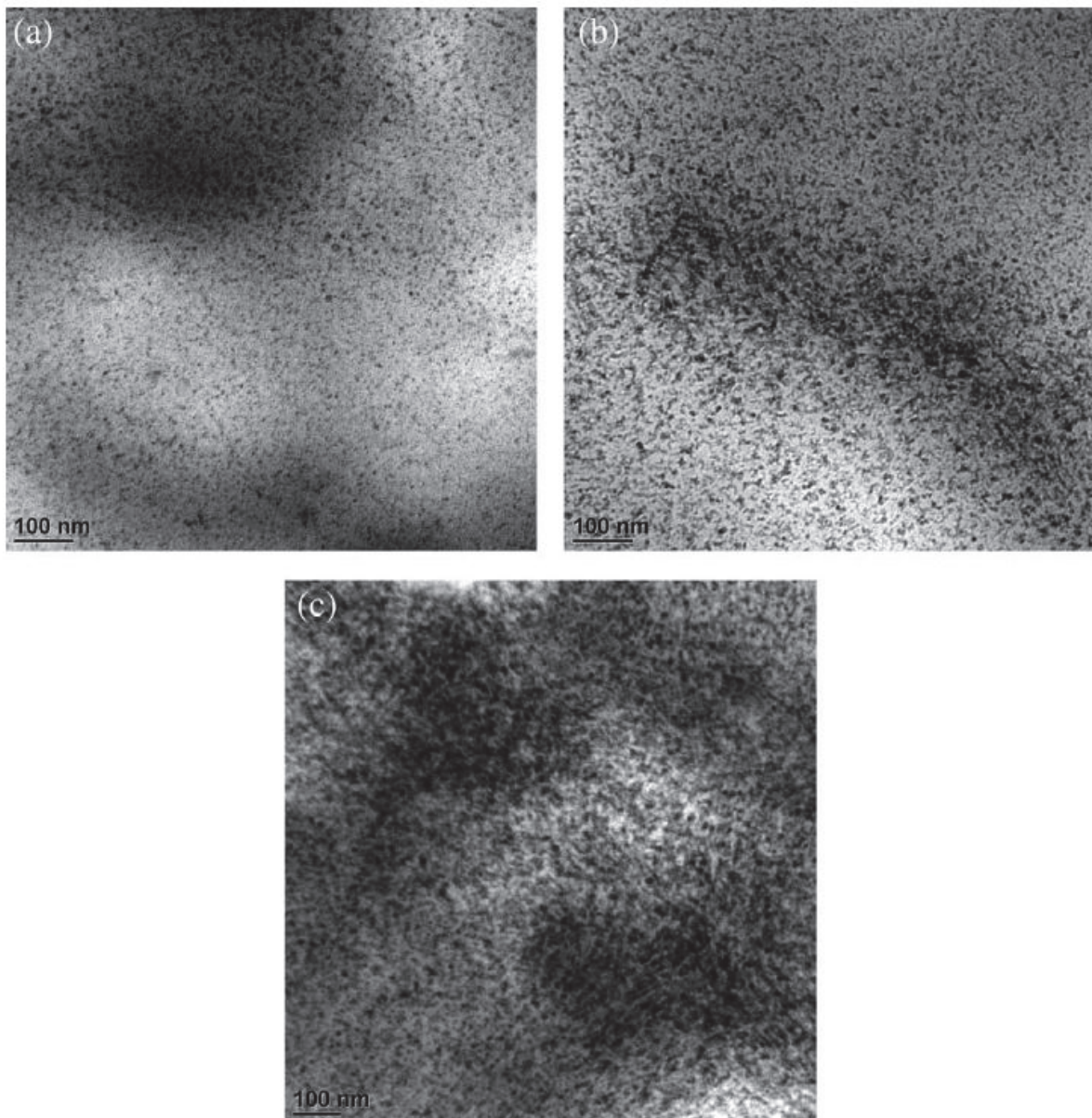
$$I \propto q^{-d_f} \quad (\text{V-5})$$

Where  $d_f$  is the fractal dimension of the aggregates. In this view, the fractal is defined as a homogeneous or self-similar structure in a space over a wide range of space size. According to fractal theory of aggregation [40], the exponent  $d_f = 1.5$  corresponds to a mass fractal structure and an exponent  $d_f = 3.5$  corresponds to a surface fractal structure. These types of results have been argued to be linked to the fractal nature of scattering objects [41]. Generally speaking, a lower value of  $d_f$  suggests a fractal structure. These results are in agreement with the viscoelastic experiments (see next part) which will show that the weight concentration of the percolation threshold for the connectivity of clusters is just below 6%wt. Consequently, the I-2.9TiO<sub>2</sub> sample ( $d_f = 1.5$ ) is not percolated whereas the TiO<sub>2</sub> particles of the I-9.3TiO<sub>2</sub> sample ( $d_f = 3.5$ ) form a connected network.

On the other hand, the appearance of a pronounced correlation peak in the high  $q$  range for both systems is related to a characteristic spacing between aggregates or primary particles, and can be estimated according to Bragg's law as:

$$d_i = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (\text{V-6})$$

At TiO<sub>2</sub> concentration of 2.9 and 9.3 wt% in polypropylene matrix, the characteristic distance of 7.8nm ( $q_{\max} \approx 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ ) cannot correspond to a distance between aggregates but rather to a distance between primary TiO<sub>2</sub> particles within the aggregate. This is in agreement with TEM micrographs of **Figs V.2a-c** that show a fine dispersion of few nanometers TiO<sub>2</sub> particles.



**Figure V.2.** TEM Micrographs of nanocomposites samples (a) I-2.9TiO<sub>2</sub>, (b) I-6TiO<sub>2</sub>, (c) I-9.3TiO<sub>2</sub>

Furthermore as shown in **Fig V.2c** presenting the morphology of I-9.3TiO nanocomposite, larger scale structure (aggregates) can be observed at the nanometric scale. This structure is confirmed by SAXS at low  $q$  range, the appearance of a maximum at  $q \approx 0.005 \text{ \AA}^{-1}$  can be attributed to a distance or interaction between aggregates. The aggregate correlation distance,  $d_{\text{aggr}}$ , can be then estimated according to the Bragg's law (Equ 6), we finally found  $d_{\text{aggr}} \approx 130 \text{ nm}$ .

Conversely, at the low concentration of filler (I-2.9TiO<sub>2</sub>) only a shoulder at low  $q$  values is observed due to the absence of strong inter-aggregate correlation in the investigated  $q$  range, i.e. absence of percolation. Such a morphological picture is in agreement with rheological properties (see below) from which the inorganic filler concentration at the percolation threshold is lower than 6%wt (volume fraction  $\approx 0.014$ ).

According to SAXS analysis, the inorganic particle diameter of different samples was calculated, the particle diameter  $d_p$  can be related to the interparticle distance  $d_i$  according to the following equation:

$$d_p = \frac{d_i}{\left( \left( \frac{\pi}{6\varphi_r} \right)^{1/3} - 1 \right)} \quad (\text{V-7})$$

Where  $\varphi_r$  is the volume fraction of TiO<sub>2</sub> particles calculated according to the following equation:

$$\varphi_r = \frac{\frac{w_{\text{TiO}_2}}{\rho_{\text{TiO}_2}}}{\frac{w_{\text{TiO}_2}}{\rho_{\text{TiO}_2}} + \frac{w_{\text{PP}}}{\rho_{\text{PP}}}} \quad (\text{V-8})$$

We assume a density of TiO<sub>2</sub> particles  $\rho = 3.9 \text{ g.cm}^{-3}$ . Actually, this equation supposes that the particles are located in pseudo-cubic lattice inside the aggregate structure. On the other hand,  $d_{\text{aggr}}$  can be calculated according to the following equation:

$$N_{\text{aggr}} = \frac{\varphi_r d_{\text{aggr}}^3}{V_{\text{Ti}}}, \quad (\text{V-9})$$

where  $N_{\text{aggr}}$  is the aggregation number (number of nanoparticles per aggregate) and  $V_{\text{Ti}}$  is the volume of primary TiO<sub>2</sub> particle. From the results of the **Table V.2**, it can be concluded that the TiO<sub>2</sub> primary particles have a nano-size diameter lower than 5nm. Furthermore, regarding the I-9.3TiO<sub>2</sub> sample ( $\varphi_r = 0.0225$ ) the characteristic aggregation size is  $d_{\text{aggr}}$  is 130 nm leading to an aggregation number  $N_{\text{aggr}} = 393$ .

**Table V.2.** Particle structural data assuming an interdistance particle of 7.8nm between primary TiO<sub>2</sub> particles

<i>Samples</i>	$\phi_r$	$d_p(\text{nm})$	$d_p(\text{nm})$	$d_{aggr}(\text{nm})$	$N_{aggr}$
		SAXS analysis	TEM analysis		
I-2.9TiO <sub>2</sub>	0.0067	2.4	3.1	---	---
I-6TiO <sub>2</sub>	0.014	--	5.6	---	---
I-9.3TiO <sub>2</sub>	0.0225	4.3	7.7	130	393

On the other hand, we analyzed the SAXS results in a more quantitative way using a two-scaled version of the Beaucage Model [42].

This model is based on a unified equation for the scattering intensity  $I(q)$  to analyze the SAXS patterns: each structural level is described by a Guinier-like regime, introducing an average structural size in terms of radius of gyration, and a power law regime describing the mass, or surface fractal scaling for that level structure. It should be noted that the polydispersity effects have been neglected in this model. The Beaucage model used is given in the following equations (Equ 10), and a full discussion of the model is be found in the literature [42,43]. Accordingly, the scattered patterns were analyzed as the sum of two contributions:

$$I_i(q) = \left[ I_{o_i} \exp(-R_{g,i}^2 \cdot q^2) + B_i \left( \frac{\left( \text{erf}\left(\frac{q \cdot R_{g,i}}{\sqrt{6}}\right)\right)^3}{q} \right)^{\alpha_i} \right] \cdot S_i(q) \quad (\text{V-10})$$

$$S_i(q) = \frac{1}{1 + k_i \cdot \varepsilon_i(q)}$$

$$\varepsilon_i(q) = 3 \frac{\sin(q \cdot d_i) - q \cdot d_i \cdot \cos(q \cdot d_i)}{(q \cdot d_i)^3}$$

where  $i = 1$  or  $2$ ,

$R_{g,i}$  are the gyration radii,  $B_i$  are the pre-factors of the fractal domains,  $\text{erf}(x)$  is the error function.

The total scattering law is thus:

$$I(q) = I_1(q) + I_2(q) \quad (\text{V-11})$$

The obtained parameters are given in **Table V.3**. As expected, the parameters impacting the structure factor  $S_1(q)$  in the high size range morphology for sample I-2.9TiO<sub>2</sub> could not be determined from the scattering data ( $k_1=0$ ).

**Table V.3. Fitting Parameters of SAXS Profiles for I-2.9TiO<sub>2</sub> and I-9.3TiO<sub>2</sub>**

Sample	$I_{01}$ (arb. un.)	$R_{g,1}$ (Å)	$B_1$ (arb. un.)	$\alpha_1$	$k_1$	$d_1$ (Å)
I-9.3 TiO <sub>2</sub>	$7. 10^8$	250+/-50	315	2.75	1.9+/- 0.2	941
	$I_{02}$ (arb. un.)	$R_{g,2}$ (Å)	$B_2$ (arb. un.)	$\alpha_2$	$k_2$	$d_2$ (Å)
	$1.6 10^7$	21+/-3	328	4	4.5+/-0.2	58
Sample	$I_{01}$ (arb. un.)	$R_{g,1}$ (Å)	$B_1$ (arb. un.)	$\alpha_1$	$k_1$	$d_1$ (Å)
I-2.9 TiO <sub>2</sub>	$8.6 10^8$	400+/-50	0.47	3.9	0+/-0.2	-
	$I_{02}$ (arb. un.)	$R_{g,2}$ (Å)	$B_2$ (arb. un.)	$\alpha_2$	$k_2$	$d_2$ (Å)
	$7.4 10^6$	21+/-3	151	4	4.1+/-0.2	59

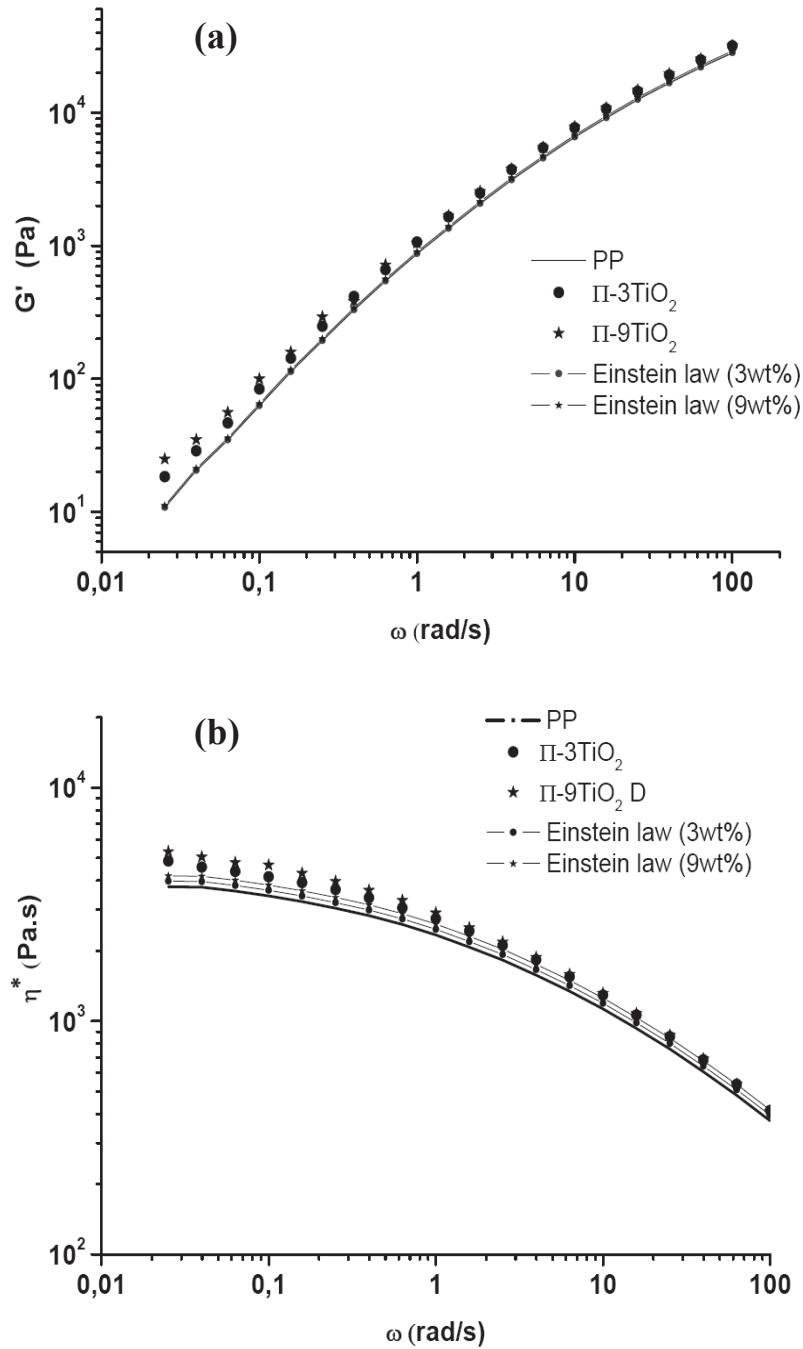
In the high  $q$ -range, the gyration radii and correlation distances determined from the Beaucage analysis could not be considered as significantly different for sample I-9.3TiO<sub>2</sub> and I-2.9TiO<sub>2</sub>. The correlation order parameter  $k_2$  only seems slightly lower. The correlation distances  $d_2$  are close to the Bragg values previously determined.

In the low  $q$ -range, the values of gyration radius  $R_{g,1}$  are not determined with high precision, but the values of fractal exponents and correlation distances are close to that determined directly on the scattering data.

### b. Linear viscoelasticity

The viscoelastic behaviour of PP/TiO<sub>2</sub> composites materials prepared by simple blending of TiO<sub>2</sub> particles (anatase) in polypropylene matrix was investigated. Dynamic frequency sweep tests were performed in linear viscoelastic region ( $\gamma=2\%$ ) to further study the network structure and interfacial interactions. As shown in **Fig V.3a,b**, the simple dispersion of titanium dioxide (anatase) with 3 and 9%wt respectively does not considerably affect the linear viscoelastic behaviour of the PP matrix.





**Figure V.3.** Viscoelastic behaviour of PP/ TiO<sub>2</sub> (anatase) microcomposite samples prepared by simple blending with polypropylene matrix of commercial particles  
 (a) Variation of the storage modulus versus angular frequency  
 (b) Variation of the absolute viscosity versus angular frequency

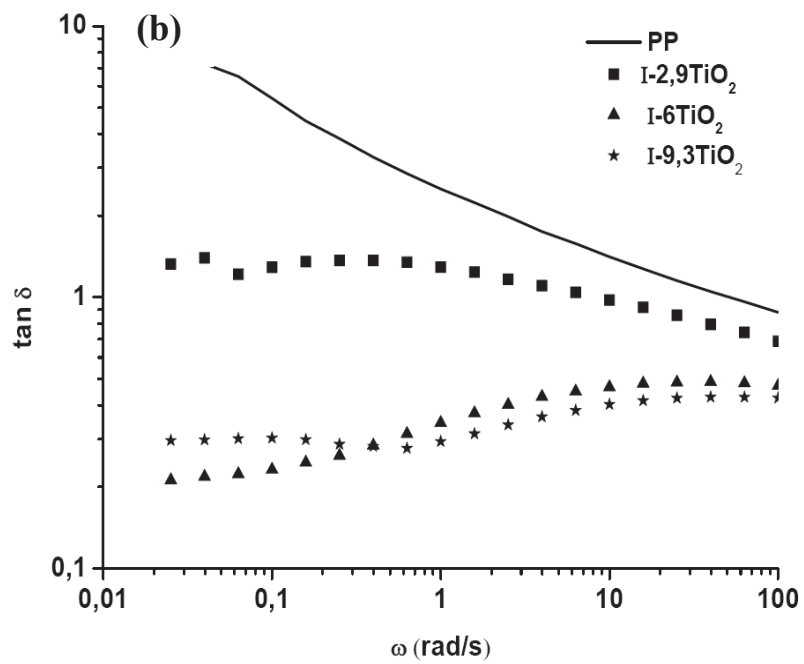
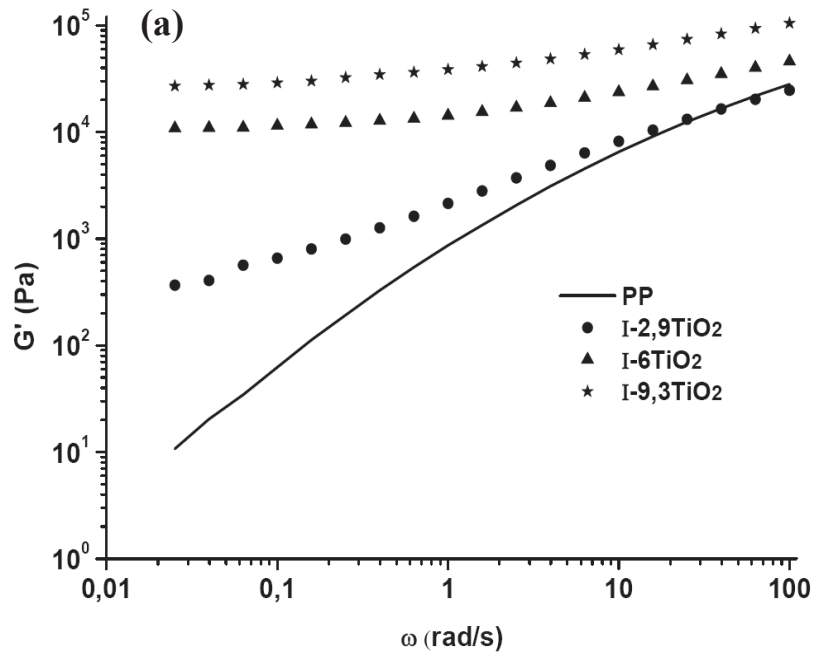
The reinforcement of the TiO<sub>2</sub> micro-particles (average size~0,5 μm) is weak, in agreement with the Einstein law:

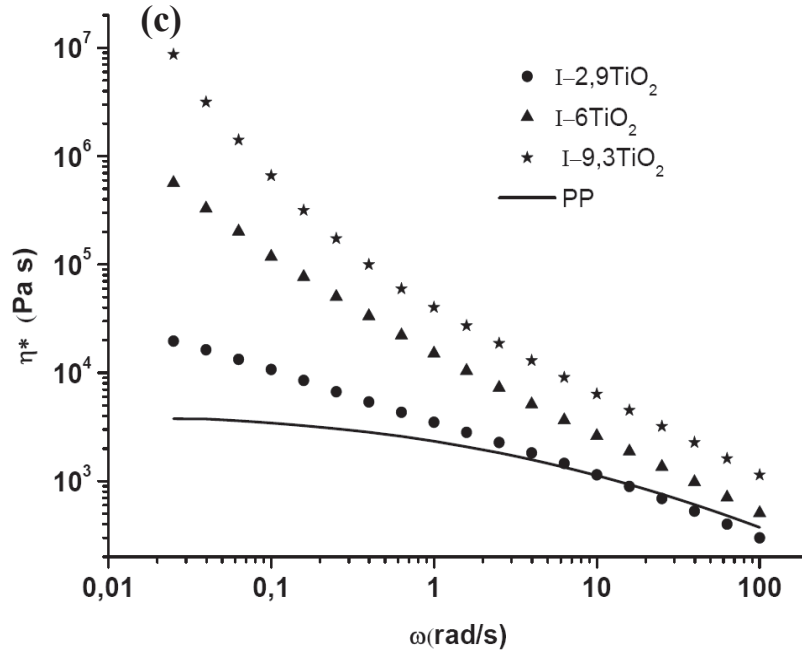
$$|\eta^*| = |\eta_m^*|(1 + 2.5\phi_r) \quad \text{and} \quad G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \left[ \frac{1 + \frac{3}{2}\phi_r}{1 - \phi_r} \right] \quad (\text{V-12})$$

Where  $|\eta^*|$  and  $G^*$  are respectively the absolute viscosity and the complex shear modulus of the composite.  $|\eta_m^*|$  and  $G_m^*$  are respectively the absolute viscosity and the complex shear modulus of the PP matrix.

This result means that there are no interactions between the micro-size TiO<sub>2</sub> particles and no significant interactions between the particles and the polymer matrix.

On the contrary, Fig V.4a,b show a clear modification of the viscoelastic behavior of *in situ* PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites (I-2.9TiO<sub>2</sub>, I-6TiO<sub>2</sub> and I-9.3TiO<sub>2</sub>). More precisely, Fig V.4a shows that the terminal relaxation zone (Variation of the storage modulus G') of the nanocomposites has been strongly altered. For the highest concentration of *in situ* generated TiO<sub>2</sub> particles (I-6TiO<sub>2</sub> and I-9.3TiO<sub>2</sub> samples) the viscoelastic behaviour does not show any terminal flow zone, the elastic character of this suspension becomes predominant at low frequencies with the appearance of a secondary plateau ( $G_0 \approx 1 \times 10^4$  Pa and  $3 \times 10^4$  Pa respectively). Actually, these nanocomposites show a solid-like behavior response which includes a non-terminal zone of relaxation (Fig V.4a) leading to apparent yield stress and a shear-thinning dependence on viscosity (Fig V.4b). Generally two main contributions to this spectacular reinforcement at low particle concentrations are admitted in literature, even if these two contributions are presented to be opposable. From the recent developments in the rheology of silica and organo-clays nanocomposites we discussed both contributions in a previous review [36]. Actually, two mechanisms, filler/filler and filler/polymer matrix interactions can explain the solid-like behaviour and the non-linearity phenomenon (Payne effect).





**Figure V.4.** Viscoelasticity behaviour of PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites ( $T=200^{\circ}\text{C}$ )  
 (a) Variation of the storage modulus versus angular frequency  
 (b) Variation of  $\tan(\delta)$  versus angular frequency  
 (c) Variation of the absolute viscosity versus angular frequency

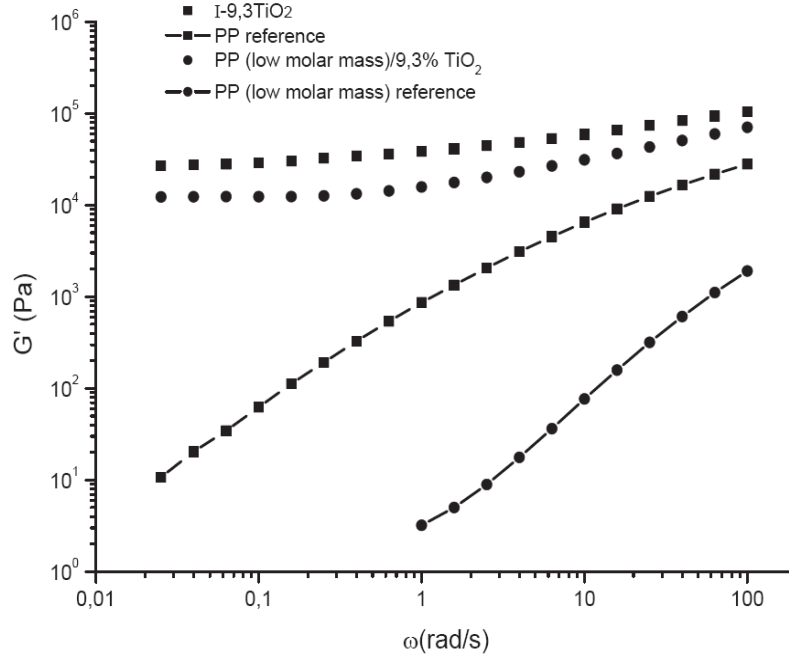
Zhang and Archer [44] and Sarvestani et al. [45] suggested that low frequency improvement in  $G'$  indicates strong interactions between the fillers and polymer matrix. They supposed that polymer macromolecules may be adsorbed to the surface of nanoparticles at different number of attachment points. Those first chains which come in contact with the filler can see the whole free surface and can get a strong bond to the particle at many points and form a strongly adsorbed layer on the particles. This assumption of strong polymer-filler interaction open the way to an additional conformational contribution, via the bridging of primary aggregates by some matrix chains. Even this mechanism has been proposed seventeen years ago by Aranguren et al. [46], it has been clearly evidenced by Jouault et al. [37] from nanocomposite models based polystyrene-silica but at filler concentration lower than the percolation threshold. Finally, Sarvestani [47] have proposed a model and some simulations based on the formation of the mixed polymer-filler network by adsorption of the chain in the filler objects. They have showed that an additional elastic contribution appears in the modulus when the mixed network is formed for typical rim-to-rim distance equal to twice of gyration radius of the polymer chains.

On the other hand, Acierno et al. [48] described the weak power law dependence of  $G'$  at low frequencies as particle-particle interactions and Barnes [49] supposes a relevant tendency of

small particles to clamp together under the Van der Waals forces that lead to particle-particle interaction. In a more comprehensive way, Bartholome et al. [50] used controlled radical polymerization by nitroxide-mediated polymerization (NMP) to synthesize well-defined nanocomposites with control polymer layer which can be grown with the desired thickness and composition. Their results suggested a decrease of the size of the silica aggregates for PS-grafted silica in comparison to pure fumed silica. Actually, by grafting polystyrene chains onto silica, a breakdown in the particle interactions occurs because the grafted polystyrene chains create a steric repulsion between the silica particles. As a result of this screening of the particle-particle interactions the plateau modulus at low frequencies vanishes and a terminal relaxation zone of the nanocomposite is observed. From a “bottom-up” approach of the building up of a model nanocomposite, Jouault et al. [37] demonstrated that the main reinforcement of nanocomposite is correlated to the formation of a connected particle network and the build up of the primary aggregates.

Finally it can be concluded that from a dynamic point of view, two physical phenomena compete: the first one derives from the existence of particle-aggregate clusters and the second one is based on the modification of the relaxation times of polymer chains. The respective contribution to the reinforcement of nanocomposites depends on the nature and concentration of the filler (colloidal, aggregates) and/or polymer viscoelasticity (chain length and entangled chains). In order to establish the nature of the viscoelastic behaviour of *in situ* generated TiO<sub>2</sub> nanocomposites a specific sample was prepared. This sample is based on a polypropylene of low molar mass obtained from radical degradation ( $\beta$ -scission of the PP chains) under molten conditions in a batch mixer. The zero shear viscosity at T=200°C of this low mass molar PP is 40 Pa.s. Assuming the  $\eta_0 \propto Mw^{3.4}$  power law, the mass molar of the degraded sample is then five times lower than the molar mass of the standard PP. Furthermore, it can be admitted that the chains of this degraded PP are less entangled. Under the same processing conditions described in experimental part, a nanocomposite based on this low-molar mass PP was prepared with 9.3%wt of *in situ* TiO<sub>2</sub> particles. **Fig V.5** compares the variation of the storage modulus for the samples prepared with polypropylene of two different molar mass. First of all, it can be observed the same trend of the viscoelastic behaviour of both nanocomposites, i.e the emergence of a plateau at low frequencies. However, the plateau of the nanocomposite based on the low-molar mass PP is three times lower than the nanocomposite (I-9.3TiO<sub>2</sub>). At the high frequencies range, G' is not dependent on the molar mass of polypropylene matrix. Finally, it can be concluded that the particle-particle interaction is the dominant mechanism in

the present nanocomposites through the TiO<sub>2</sub> fractal nanostructuring. That will be further studied in the next section.



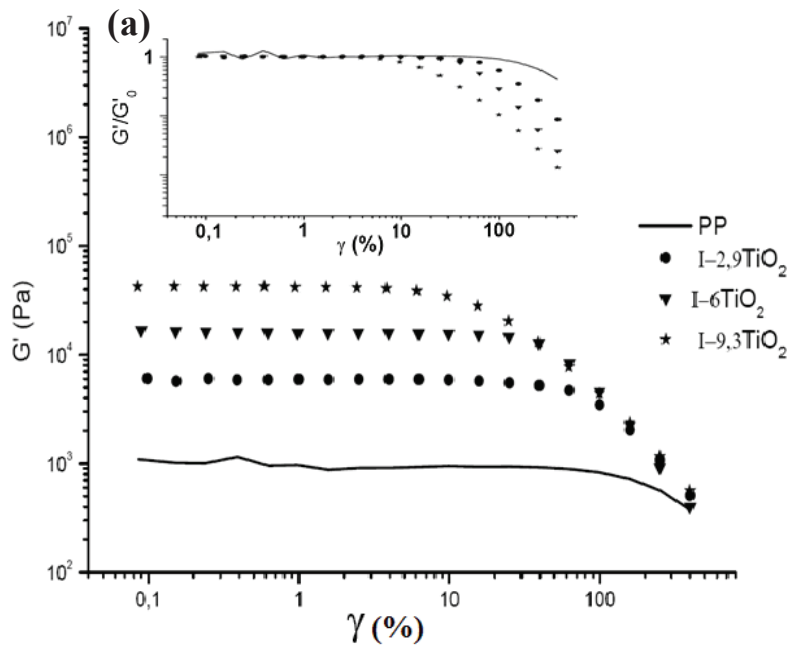
**Figure V.5.** Variation of the storage modulus versus angular frequencies for PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites based on PP of different molar mass (ref PP and degraded PP)

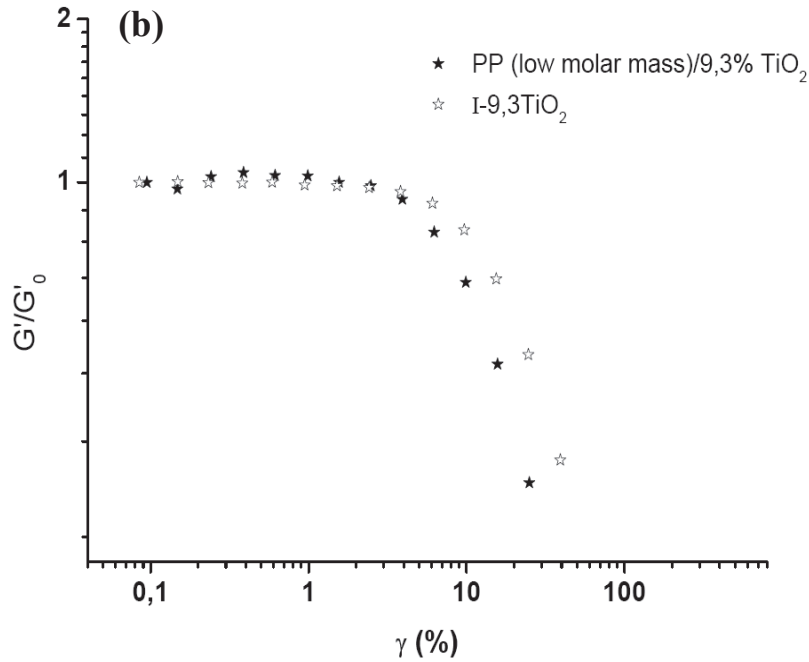
### c. Non linear viscoelasticity (Strain dependence)

Dynamic strain sweep test was applied to nanocomposite samples in order to characterize strain dependence of the viscoelastic properties and to determine the linear viscoelastic region associated to the Payne effect [51]. Since the storage modulus ( $G'$ ) is a more sensitive rheological function than the loss modulus ( $G''$ ) to the structural changes of the nanocomposites we will first focus our discussion on the dependence of storage modulus ( $G'$ ) versus the strain amplitude ( $\gamma\%$ ). The **Fig V.6a** (Insert plot: variation of  $G'/G'_0$ ) shows the variation of the storage modulus versus the strain at different concentrations of *in situ* generated TiO<sub>2</sub> particles. As expected the deviation from the linear viscoelastic behaviour for the I-2.9TiO<sub>2</sub>, I-6TiO<sub>2</sub> and I-9.3TiO<sub>2</sub> samples starts at lower strains than the PP matrix. This behaviour was not observed for micro-composites (II-6TiO<sub>2</sub> and II-9TiO<sub>2</sub>). The critical strain  $\gamma_c$  characterizes the deviation from the linear to non-linear regimes and was experimentally determined as the strain value at the storage modulus equal to 90% of the plateau modulus ( $0.9G'_0$ ). In the strain range investigated (from 0.1 to 600 %) the critical strain depends on the TiO<sub>2</sub> particles concentration according to the following power law:

$$\gamma_c \propto \phi_r^{-0.75} \quad (V-12)$$

Regarding the variation of the limit of linearity  $\gamma_c$ , Rueb and Zuloski [52] pointed out that this exponent is strongly dependent on the interparticles force, and obtained values ranging from 0.7 and 4 for aggregate silica particles. Generally, a power law close to  $\gamma_c \propto \phi^{-1}$  has been reported in many works for aggregates of spherical primary particles [36]. These observations support the idea that the moduli and the strain limit of linearity are related to the fraction of particles contributing to the fractal structure [53,54]. Furthermore, **Fig V.6b** shows that the critical strain does not depend on the molar mass of the matrix which confirms the dominant contribution of the particle-particle interaction to the non-linear behaviour.



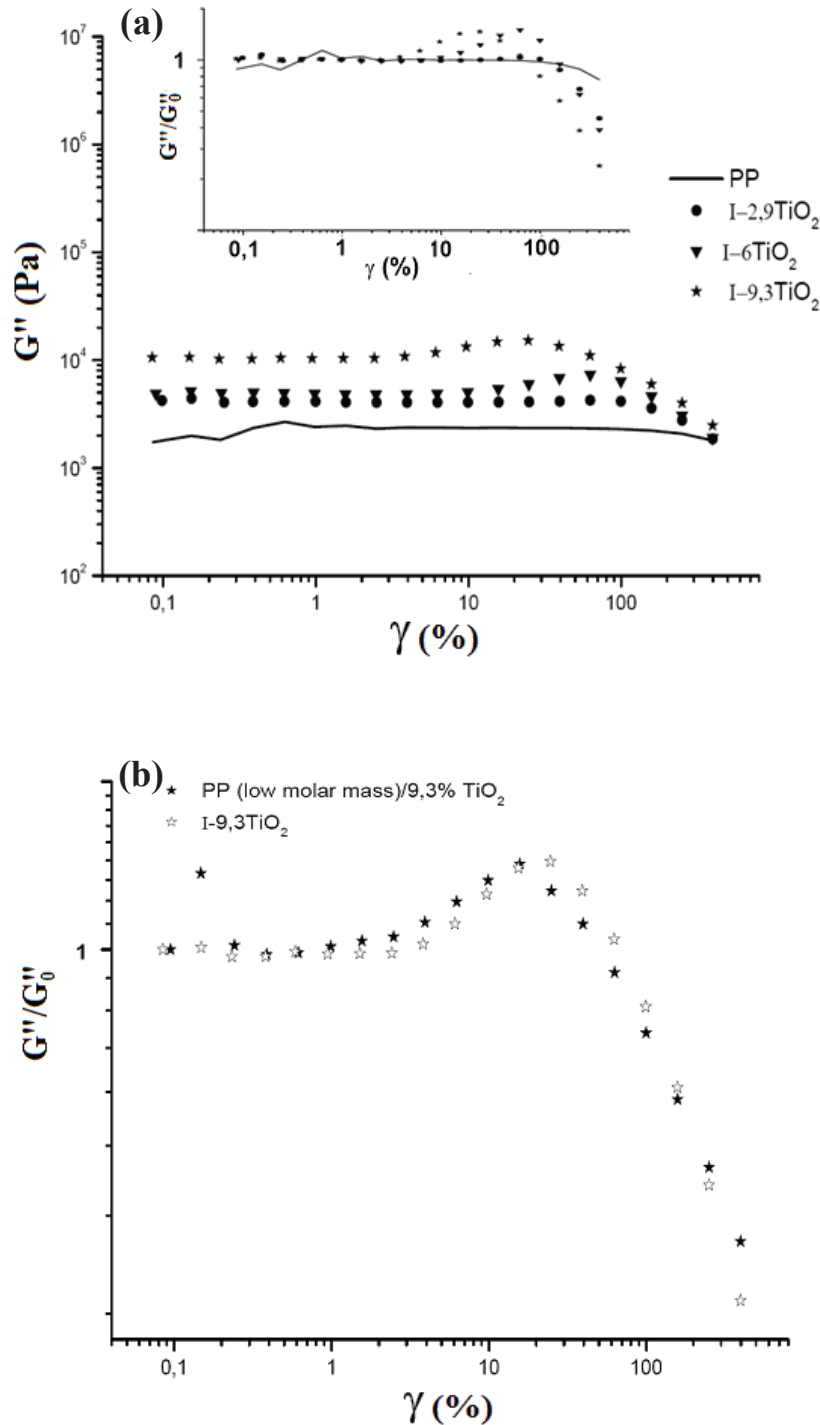


**Figure V.6.** Variation of storage modulus versus strain amplitude (Payne effect) for PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites;  $T=200^{\circ}\text{C}$

- a)** Influence of TiO<sub>2</sub> concentration. Insert figure: Variation of the reduced modulus  $G'/G'_0$
- b)** Comparison of the variation of the reduced modulus  $G'/G'_0$  of composites based on PP of different molar mass.

Furthermore, the **Fig V.7a** shows the variation (Insert plot: variation of  $G''/G''_0$ ) of the loss modulus  $G''$  versus strain. All nanocomposite samples show a well defined maximum in  $G''$  which appears in the critical strain region. Furthermore the amplitude of the loss modulus maxima increases with increasing the *in situ* generated TiO<sub>2</sub> particle fraction. Aranguren et al. [46] assumed that the maximum in  $G''$  is related to the energy dissipation produced by the breakdown of fillers aggregates and thus depend on the dispersion state (in their case silica aggregates). Indeed, Heinrich and Klüppel [55] discussed and modelled the evolution of dissipated energy on filled rubbers, due to the reversibility of aggregate breakdown that goes through a maximum with strain amplitude. Again, this energy decrease has also been related to a break down of secondary aggregates via the rubber phase non-linear deformation. In our present study such mechanism cannot be considered since the maximum in  $G''$  is also observed (**Fig V.7b**) for the nanocomposite of low molar mass.





**Figure V.7.** Variation of loss modulus versus strain amplitude for PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites.  $T=200^\circ\text{C}$

a) Influence of TiO<sub>2</sub> concentration. Insert figure: Variation of the reduced modulus  $G''/G''_0$

b) Comparison of the variation of the reduced modulus  $G''/G''_0$  of composites based on PP of different molar mass.

## V.4 Conclusion

We used an original method based on the *in situ* generation of TiO<sub>2</sub> inorganic particles in a polypropylene matrix to study the enhancement of the nanocomposites properties. PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites were prepared from the hydrolysis-condensation (sol-gel method) of titanium n-butoxide (inorganic precursor) premixed with PP under molten conditions. The TiO<sub>2</sub> particle dispersion in the PP matrix was characterized over a wide length scale through the combination of small angle X-ray scattering (SAXS), transmission electron microscopy (TEM) and linear viscoelasticity of molten nanocomposites.

As shown by TEM and SAXS, this new method of nanocomposite preparation allowed us to synthesize TiO<sub>2</sub> primary particles with a mean diameter lower than 5nm. Furthermore a fractal structure of these particles at the highest concentrations ( $\phi_p \geq 0.014$ ) with a characteristic aggregate size  $d_{\text{aggr}} \approx 130\text{nm}$  was observed.

The relationships between fractal structure and linear viscoelastic have been discussed from the main works of the literature on the reinforcement of nanocomposites. The appearance of a second plateau modulus at low frequency (slightly dependent on the length of the matrix chains) is mainly correlated to the formation of an aggregate-particle network. The present study confirms the most recent work published by Jouault et al. [37] on well-defined fractal aggregates based on Polystyrene-Silica nanocomposites. The study of the non linear viscoelastic behaviour (Payne effect) agrees qualitatively with this reinforcement mechanism.

## Reference

- 1- Zilg, C.; Reichert, P.; Dietsche, F.; Engelhardt, T.; Mulhaupt, R. *Kunstst Plast Eur* **1998**, 10, 1812–1820.
- 2- Lebaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. *Appl Clay Sci* **1999**, 15, 11–29.
- 3 Vaia, R. A.; Price, G.; Ruth, P. N.; Lichtenhan, J.; Nguyen, H.T. *Appl Clay Sci* **1999**, 15, 67–92.
- 4- Zhu, J.; Wilkie, C. A. *Polym Int* **2000**, 49, 1158–1163.
- 5- Chen, C.; Curliss, D. *Nanotechnology* 2003, 14, 643–648.
- 6- Gilman, J. W. *Appl Clay Sci* **1999**, 15, 31–49.
- 7- Lan, T.; Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J. *Chem Mater* **1994**, 6, 6573–6575.
- 8- Yang, Y.; Zhu, Z.; Yin, J.; Wang, X.; Qi, Z. *Polymer* **1999**, 40, 4407–4414.
- 9- Xu, R.; Manias, E.; Snyder, A.; Runt, J. *Macromolecules* **2001**, 34, 337–339.
- 10- Messersmith, P. B.; Giannelis, E. P. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **1995**, 33, 1047–1057.
- 11- Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of sol-gel Processing*. Academic Press: San Diego. **1990**
- 12- Coltrain, B. K. ; Kelts, L. W. *Surfactant Science Series*. **2006**, 131, 637-644.
- 13- Brinker, C. J.; *Surfactant Science Series*. **2006**, 131, 615-636.
- 14- Mackenzie, J. D. *Sol-Gel Sci. and Tech.* **2003**, 26, 23-37.
- 15- Pomogailo, A. D. *Colloid Journal*. **2005** ,67, 658-677.
- 16- Mark, J. E. In *Science of Ceramic Chemical Processing*, Chp 17. John Wiley&Sons: New York, **1985**.
- 17- Erman, B.; *Structures and Properties of Rubberlike Networks*. Oxford University Press: New York. **1997**, 370.
- 18- Mark, J. E.; Pan, J. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, 3, 681-685.
- 19- Kohjiya, S.; Ikeda, Y. *Rubber Chem. Technol.* **2000**, 73, 534-550.
- 20- Hashim, A. S.; Ikeda, Y.; Kohjiya, S. *Polym. Int.* **1995**, 38, 111-117.
- 21- Ikeda, Y.; Tanaka, A.; Kohjiya, S. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 455-458.
- 22- Ikeda, Y.; Tanaka, A.; Kohjiya, S. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1497-1503.
- 23- Ikeda, Y.; Kohjiya, S. *Polymer*. **1997**, 38, 4417-4423.

- 24- Hashim, A. S.; Ikeda, Y.; Kohjya, S. *Rubber Chem. Technol.* **1998**, 71, 289-299.
- 25- Sun, D.; Zhang, R.; Liu, Z.; Huang, Y.; Wang, Y.; He, J.; Han, B.; Yang, G. *Macromolecules.* **2005**, 38, 5617-5624.
- 26- Jain, S.; Goosens, H.; Picchioni, F.; Magusin, P.; Mezari, B.; Van Duin, M. *Polymer.* **2005**, 46,6666-6681.
- 27- Jain, S. G. H.; Van Duin, M. *Macromol. Symp.* **2006**, 233, 225-234.
- 28- Dou, Q.; Zhu, X.; Peter, K.; Demco, D. E.; Möller, M.; Melian, C. J. *Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, 48, 51-60.
- 29- Rondeau, E.; Mougine, B.; Cassagnau, P.; Alcouffe, P.; Monnet, C.; Michel, A.; Bounor-Legaré, V. Submitted to *European Polymer Journal.* **2009**.
- 30- Yu, K.; Zhao, J.; Guo, Y.; Ding, X.; Yanhua Liu, H.B.; Wang, Z. *Materials Letters.* **2005**, 59, 2515–2518.
- 31- Barlier, V.; Bounor-Legare, V.; Boiteux, G. ; Davenas, J.; Slazak, A.; Rybak, A.; Jung, J. *Synthetic Metals.* **2009**, 159, 508-512.
- 32- Barlier, V.; Bounor-Legare, V.; Boiteux, G.; Leonard, D.; Davenas, J. *Material Chemistry and Physics.* **2009**, 115, 429-433.
- 33- Mazzocchetti, L.; Scandola, M.; Pollicino, A. *Polymer.* **2008**, 49, 5215-5224.
- 34- Kubacka, A.; Serrano, C.; Ferrer, M.; Lunsdorf, H.; Bielecki, P.; Cerrada, M.L.; Fernandez-Garcia, M. *Nano Letters.* **2007**, 7, 2529-2534.
- 35- Kubacka, A.; Cerrada, M.L.; Serran, C.; Fernandez-Garcia, M.; Ferrer, M. J. *Nanoscience and Nanotechnology.* **2008**, 8, 3241-3246.
- 36- Cassagnau, P. *Polymer.* **2008**, 49, 2183-2196.
- 37- Jouault, N.; Vallat, P.; Dalmas, F.; Said, S.; Jestin, J.; Boué, F. *Macromolecules.* **2009**, 42, 2031-2040.
- 38- Balhoul, W.; Bounor-Legaré, V.; Seytre, G.; Cassagnau, P. submitted to *Journal of non crystalline solids.* **2009**.
- 39- Huang, T.C.; Tohara, H.; Blanton, T.N.; Wu, Y. *J Appl Crystallogr.* **1993**, 26, 180.
- 40- Wijnen, P.; Beelen, T.P.M.; Rummens, K.P.J.; Saeijs, H.; Vansanten, R.A. *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 759-764.
- 41- Lee, B.; Lo, C.T.; Seifert, S.; Rago, N.L.D.; Winans, R.E.; Thiyagarajan, P. *Macromolecules.* **2007**, 40, 4235-4243.
- 42-Beaucage, G. ; *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, 28, 717.

- 43-Beaucage, G. *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, 28, 134.
- 44- Zhang , Q.; Archer, L.A. *Langmuir.* **2002**, 18, 10435-42.
- 45- Sarvestani, A.S.; Jabbari, E. *Biomacromolecules.* **2006**,7 (5), 1573-1580.
- 46- Aranguren, M.I.; Mora, E.M.; Degroot, J.V.; Macosko, C.V. *J Rheol.* **1992**, 36, 1165-1182.
- 47- Sarvestani, A.S. *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 263-269.
- 48- Acierno, D.; Filippone, G.; Romeo, G.; Russo, P. *Macromol Mater Engi.* **2007**, 292(3), 347-353.
- 49- Barnes, H. A. *Rheology Reviews 2003*, British Society of Rheology. **2003**, 1, 8-11.
- 50- Bartholome, C.; Beyou, E.; Bourgeat-Lami, E.; Cassagnau, P.; Chaumont, P.; David, L.; Zydowicz, N. *Polymer.* **2005**, 46, 9965-9973.
- 51- Payne, A.R. *Reinforcement of Elastomers*, New York : Interscience. 1965, Chap. 3: 69-123.
- 52- Rueb, C.J.; Zucoski, C.F. *J Rheol.* **1997**, 41, 197-218.
- 53- Cassagnau P, *Polymer*, **2003**, 44:2455-2462
- 54- Cassagnau, P.; Melis, F. *Polymer.* **2003**, 44, 6607-6615.
- 55- Heinrich, G.; Klüppel, M. *Adv. Polym. Sci.* **2002**, 160,1-44.

# CHAPITRE VI

## **Reactive Extrusion Processing of Polypropylene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites by *In Situ* Synthesis of the nanofillers: Experimental and Modelling**

Article soumis en février 2010 à AIChE

W. Bahloul<sup>1</sup>, O. Oddes<sup>2</sup>, V. Bounor-Legaré<sup>1</sup>, F. Mélis<sup>1</sup>, P. Cassagnau<sup>1</sup>, B. Vergnes<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Université de Lyon 1, UMR CNRS 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères  
Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux,  
15 Boulevard Latarjet, 69622 Villeurbanne (France)

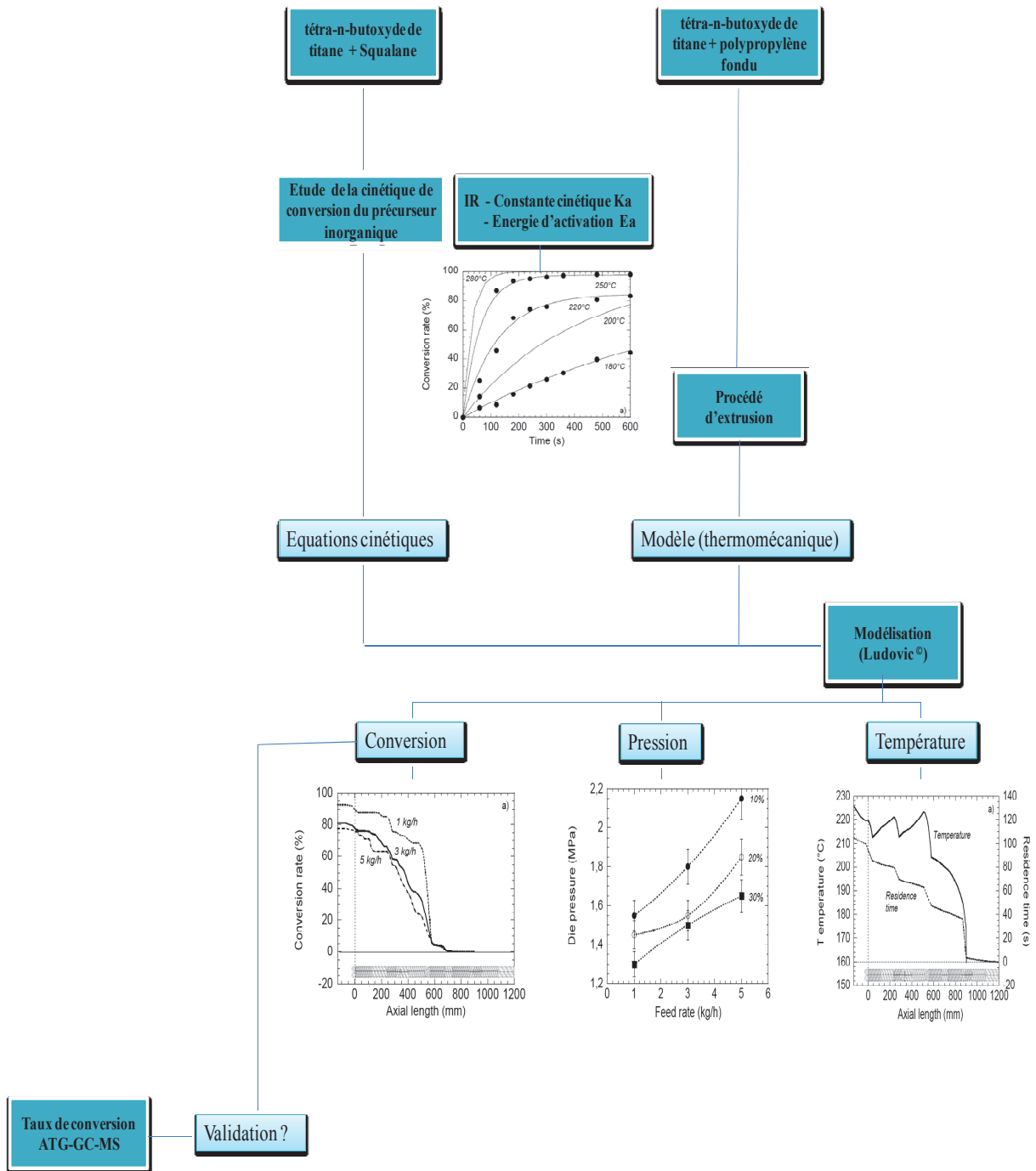
<sup>2</sup>MINES ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF)  
UMR CNRS 1735, BP 207, 06904 Sophia Antipolis (France)

## **Objectifs**

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le procédé d'extrusion réactive et son optimisation pour la synthèse *in situ* de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> en milieu PP fondu. Ce procédé appliqué à notre étude a été décrit en fin de partie expérimentale et au cours des chapitres III et IV. Pour mener à bien cette étude, nous avons travaillé en collaboration avec le groupe de Bruno Vergnes, Maître de Recherche à l'Ecole des Mines de Paris à Sofia-Antipolis (CEMEF). En effet, notre objectif est de simuler l'état d'avancement des réactions d'hydrolyse-condensations pour différentes conditions d'essai (Vitesse de rotation des vis, débit et concentration de précurseur injecté). Cette simulation a été en fait effectuée en utilisant le logiciel Ludovic<sup>®</sup> conçu par le CEMEF.

L'utilisation experte de ce logiciel nécessite entre autre de connaître les équations cinétiques des équations chimiques mises en jeu. Les données cinétiques des réactions d'hydrolyse-condensations mesurées en milieu modèle squalane (Chapitre III) ont été utilisées à cet effet. Ce chapitre est donc la clef de voûte de l'ensemble des travaux plus fondamentaux menés dans les chapitres précédents. Il va monter finalement que le procédé sol-gel considéré dans cette étude peut être conduit en extrudeuse bi-vis comme tout autre procédé réactif déjà validée en extrusion réactive. Toutefois, cette étude montre également les limites du procédé d'extrusion réactive dans le cas du mélange de fluides/monomère de faible viscosité avec un polymère fondu de plus haute viscosité.

L'organigramme suivant donne une présentation schématique de l'organisation de ce chapitre.





## VI.1 Introduction

Organic/inorganic nanocomposite materials have attracted more and more attention for the last ten years, for their special properties and industrial applications [1-5]. There are three principal procedures commonly employed to disperse an inorganic phase in the organic matrix: dispersion in solution [6,7], melt blending [8-10] and *in situ* sol-gel processing [11-13]. Nanocomposites materials obtained by melt blending have been intensively described [14-19]. In that case, melt processing conditions have an important influence on the nature and properties of the nanocomposite materials. However due to the poor compatibility of hydrophilic nanoparticles with conventional hydrophobic polymer matrices such as polyolefins, nanodispersion is difficult to reach without particle agglomerations. As a consequence, an original way to overcome these problems is the in-situ synthesis of the inorganic filler in the molten polymer matrix by reactive extrusion. This synthesis is based on hydrolysis-condensation reactions called classically “sol-gel” of silica or metal oxide precursors [20]. This approach has been largely developed for coating applications [21-23] allowing in mild conditions to create multifunctional organic-inorganic materials.

The transposition of this chemistry to the reactive extrusion consists in using an extruder (single or twin-screw) as a continuous chemical reactor [24, 25]. In which, besides the classical functions of a screw extruder (solid conveying, melting, mixing, pumping), additional functions are involved, such as the development and the control of a chemical reaction (sol gel reaction). The main advantages of this approach are the following: The reaction is conducted in the melt, in absence of solvent compared to classical batch process in solution and avoid the manipulation of nanoparticles that defines this technique as environmentally and economically favourable for industry. Numerous possible advantages in using reactive extrusion were described by Cassagnau et al. [26] and Vergnes and Berzin [27].

However, there are some difficulties in using a reactive extrusion process: it is a complex process which involves many aspects, due to the high number of operating variables and their interactions during the process [28]. For example, molten polymers are generally non-Newtonian and their properties may change along the processing machine due to the chemical mixing and/or chemical reaction. The residence time, the pressure, the mixing and diffusion changes have to be known, these local flow conditions governing the reaction development, which will in turn modify the material properties (viscosity change, reaction exothermy),

leading to change in flow conditions. Finally, the extrusion of a viscous fluid is highly non-isothermal and temperature changes have to be taken into account, due to heat transfer, viscous dissipation and chemical reactions. Consequently, besides the traditional knowledge on the chemical reaction mechanisms and kinetics, it is important to develop also theoretical approaches, able to provide useful tools to define the best conditions for conducting an operation of reactive extrusion and to control the process.

The objective of the present work is first to demonstrate the potentiality of the reactive extrusion for synthesizing PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. The effect of processing parameters, such as screw speed, feed rate and concentration of precursor, upon the titanium n-butoxide hydrolysis-condensation reactions conversion will be investigated. Finally, from a prediction point of view, numerical simulations will allow us to understand the relationships between processing parameters and conversion of titanium n-butoxide precursor.

## VI.2 Experimental part

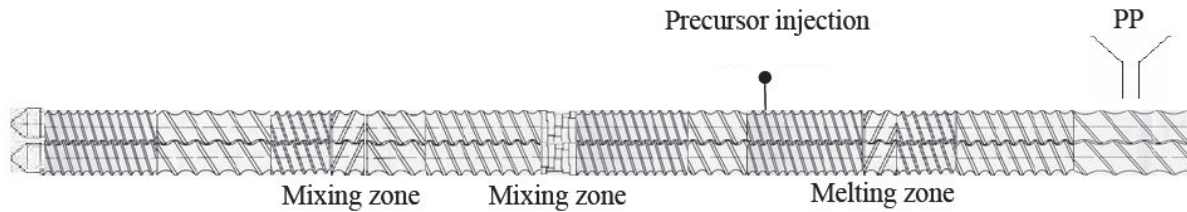
### a. Materials

Polypropylene homopolymer (Moplen HP500N) was kindly supplied by Basell company. The zero shear viscosity of this polymer is 4000 Pa.s at 200°C. The titanium n-butoxide 97% from ABCR was used as titanium dioxide precursor and the 2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane (squalane, from ALDRICH) was selected as a model medium.

### b. Extrusion conditions and characterisation techniques

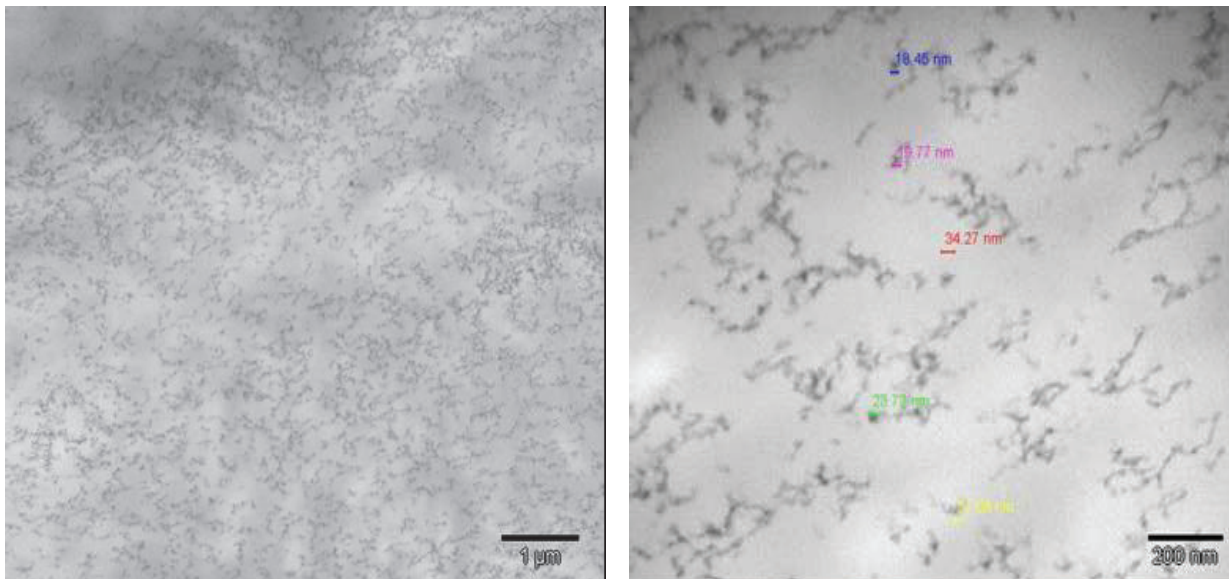
The nanocomposite materials were prepared using a co-rotating twin screw extruder (Leistritz LSM 30-34, screw diameter  $D = 34$  mm, length to diameter ratio  $L/D = 34.5$ ). A specific screw profile, as shown in **Fig VI.1** was designed for the in-situ synthesis of titanium dioxide in molten PP matrix. It is composed of a conveying zone with right-handed screw elements, a left-handed element for the PP melting before titanium n-butoxide injection, and two mixing zones, one with a kneading block of 5 discs staggered at 30° and a second one with a left-handed element before the die exit. The liquid titanium n-butoxide precursor was injected from a side feeder and added to molten PP after the melting zone (point at  $L/D = 12.5$ ), using a HPLC pump. It is important to point out that, in these experiments, no water was added during extrusion process. The hydrolysis-condensation reactions were initiated thanks to the water contained in ambient air. The extruder barrel was divided into 10 equal zones, each one

provided with individual temperature control system. The barrel temperature was fixed at 200°C for all experiments.



**Figure VI.1.** Screw profile and localization of injection point of titanium *n*-butoxide precursor

The processing parameters studied were the feed rate  $Q$ , the screw speed  $N$  and the titanium *n*-butoxide concentration  $[\text{Ti}(\text{OR})_4]$ , which were varied independently:  $Q = 1, 3, 5$  kg/h,  $N = 150, 200, 300$  rpm and  $[\text{Ti}(\text{OR})_4] = 10, 20, 30$  wt%. For each extrusion conditions, samples were collected at die exit for characterizing reactions conversion, filler morphology and rheological properties. **Fig VI.2** shows an example of the obtained morphology: particles of TiO<sub>2</sub> with a diameter of a few tens of nanometers are clearly visible and are homogeneously distributed in the PP matrix.



**Figure VI.2.** TEM micrography of an extruded sample (5 kg.h<sup>-1</sup>, 150 rpm, 20 wt% precursor)

The conversion resulting from hydrolysis-condensation reactions at the die exit was evaluated by measuring the quantity of residual butanol in the samples after extrusion by using TGA-GC-MS experiments. TGA-GC-MS is a coupling techniques based on thermal gravimetry (TGA), gas chromatography (GC) and mass spectroscopy (MS) allowing identification of the by-products and specifically, in the present case, the assessment of the residual butanol. The

inorganic TiO<sub>2</sub> contents obtained from TGA measurement (the residual mass after pyrolysis at 400°C) fits quite well with calculated conversion rates values from TGA-GC-MS experiments.

The TGA experiments were performed with a TA Q600 from TA Instruments. All the experiments were carried out both under an inert nitrogen atmosphere and under oxidative working conditions (air) at a flow rate of 50 mL.min<sup>-1</sup>. Samples were heated from room temperature up to 450°C with a heating rate of 100°C.min<sup>-1</sup>. The released volatiles were transferred on-line (constant feed rate and pressure) to a gas chromatograph AGILENT 6890N equipped with a 19091 S 433 columns and a mass spectrometer Agilent MS 5973N (mass range m/z 10 to m/z 700) detector.

### c. Chemistry and kinetics of hydrolysis condensation reactions

The formation of TiO<sub>2</sub> particles results from the hydrolysis and condensation reactions as follows.

Hydrolysis leads to the formation of Ti-OH groups:



The condensation of two Ti-OH groups via oxolation or Ti-OH with Ti-OR groups via alcoxalation leads to the formation of oxo bridges Ti-O-Ti, represented by the two following reactions:

Oxalation (or water elimination):



Alcoxalation (or alcohol elimination):



However, it is very difficult to differentiate these two steps.

Previously, the characterization of this reactional medium have been made on a model medium, made of titanium n-butoxide at different concentrations and dispersed in squalane, at different temperatures [29]. The squalane was selected to evidence the influence of a non-polar medium on the titanium n-butoxide hydrolysis-condensation reactions kinetics. The progress of the reaction has been followed by infrared (IR) measurements from the evolution of the area of the Ti-O-C band (**Fig VI.3**) as function of reaction time, the Ti-O-C conversion was calculated. The area corresponding to Ti-O-C concentration at  $t = 0$  was denoted  $A_0$ . The same area for a reaction time  $t$  (min) will be noted  $A_t$ . The conversion  $p$  (actually expressed in

%) corresponding to the disappearance of Ti-O-C bonds was calculated according to the following equation:

$$p = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100 \tag{VI-4}$$

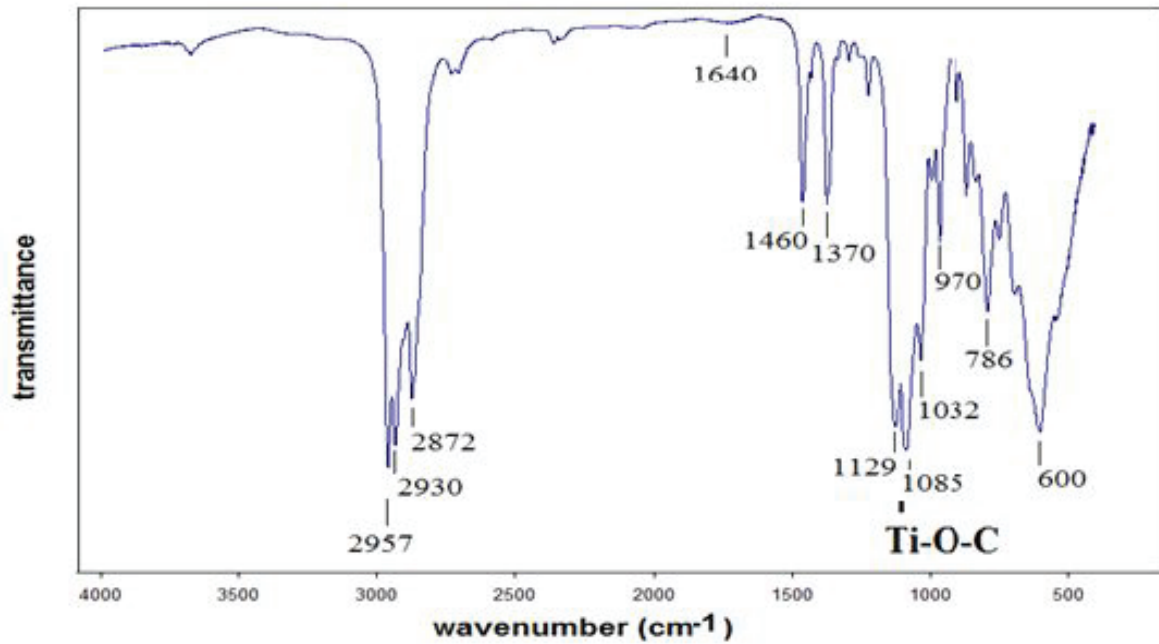


Figure VI.3. FT-IR spectrum of titanium n-butoxide precursor

From these experimental results, various kinetic orders have been tested. Best fits with linear variations were obtained by plotting  $\ln p = f(t)$ , in accordance with a global first order reaction. The kinetic constants at different temperatures are reported in Table 1. For the following, we will assume that these kinetic data, established in a model medium, remain valid in the molten polypropylene.

Table VI.1. Reaction rate constant at different temperatures and activation energies for different precursor concentrations in squalane medium.

	$K (min^{-1})$ 180°C	$K (min^{-1})$ 220°C	$K (min^{-1})$ 250°C	$Ea$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Pure titanium n-butoxide	0.29	0.50	0.83	47
10 wt% Ti(OR) <sub>4</sub>	0.10	0.61	0.91	65
20 wt% Ti(OR) <sub>4</sub>	0.07	0.37	0.75	66
30 wt% Ti(OR) <sub>4</sub>	0.05	0.28	0.87	79

However, for the further simulation, we must define kinetic equations on a wide range of temperatures, typically from 170 to 300°C. These equations have to fit at best the experimen-

tal kinetics, but on a time domain much shorter than the experimental one: Experimental kinetics were monitored for one hour whereas the residence times in the extruder are of the order of a few minutes. Consequently, we will define the kinetic laws between 0 and 600 s. We will choose for the conversion the following expression:

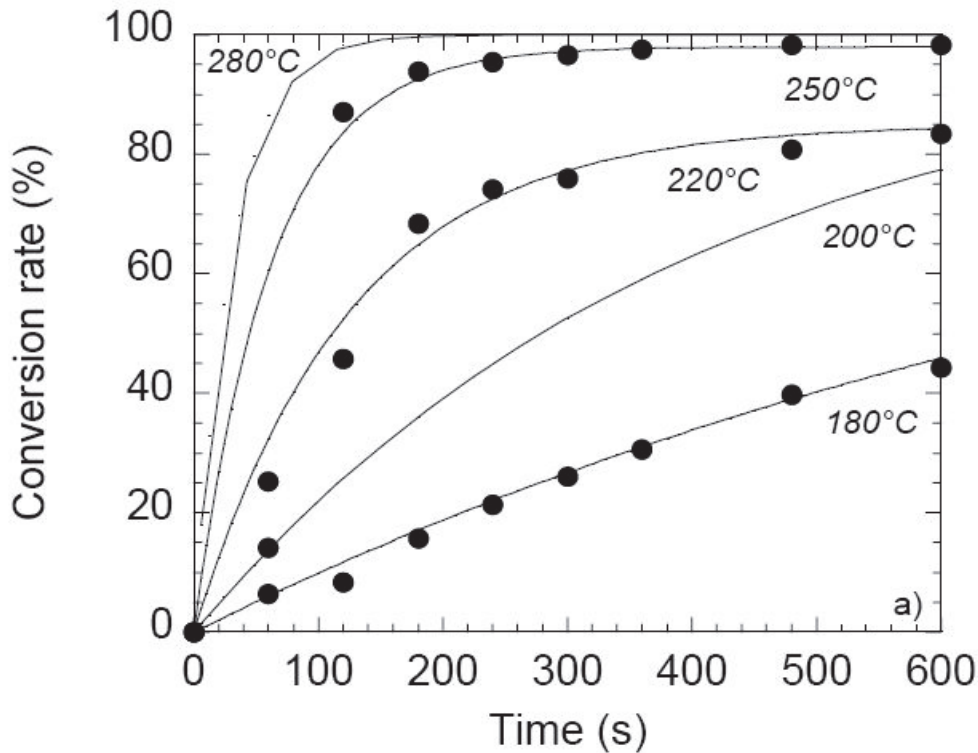
$$\chi = \chi_{\infty} [1 - \exp(-kt)] \tag{VI-5}$$

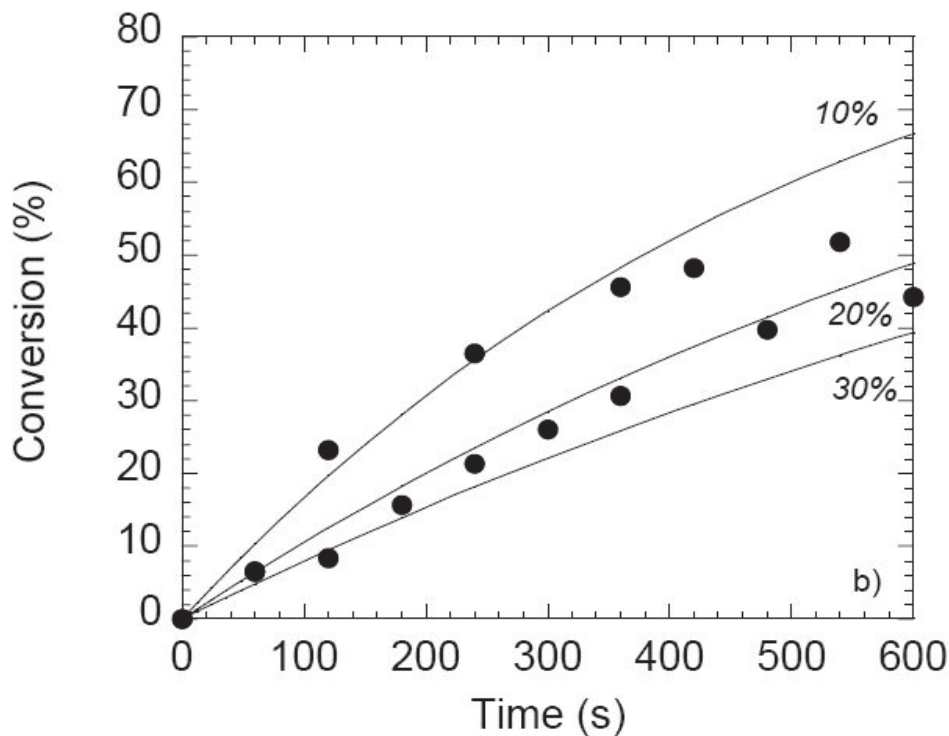
Where  $\chi_{\infty}$  is the maximal conversion and  $k$  a kinetic constant following an Arrhenius law:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{VI-6}$$

Where  $k_0$  is the pre-exponential factor,  $E$  the activation energy,  $R$  the gas constant and  $T$  the absolute temperature.

The **Fig VI.4a** shows good agreement between experimental and calculated conversion values. At high temperatures, high conversion rates can be obtained within few minutes, which is the order of magnitude of residence times in extrusion. Furthermore, the model allows us to extrapolate data at high temperatures, possibly encountered during the process, but for which experimental data would be quite impossible to obtain. **Fig VI.4b** indicates that the kinetics is slower when the precursor amount increases, what could also be deduced from the experimental data in **Table 1**.





**Figure VI.4.** Variation of conversion rate versus time. Symbols are experimental values measured by infrared spectroscopy

(a) at different temperatures (20 wt% precursor);  
 (b) at different precursor amounts (180°C)

### VI.3 Modelling

The objective of this part of the study was to develop a global model, able to describe the development of the sol-gel reaction of titanium n-butoxide along the extruder. For that, it is necessary to have access to the local flow conditions and to know the reaction kinetics. For the first point, we have used the software Ludovic<sup>®</sup> [30]. This software has been developed by one of us more than ten years ago. Based on a 1D approach, it allows us to calculate the evolution along the screws of the main parameters of the extrusion process (pressure, temperature, residence time, shear rate, filling ratio...). Computations are done separately for each type of element (partially or totally filled right-handed screw elements, left-handed screw elements, blocks of kneading disks). For screw elements, pressure/flow rate relationships are calculated assuming a rectangular channel cross-section with constant width and taking into account side effects using correcting factors. For flow in kneading blocks, we consider the peripheral flow around each individual disk, characterized by a pressure peak located before the disk tip. The staggering of the tips of adjacent disks induces a staggering of the pressure profiles, creating thus an axial pressure gradient pushing the material in the axial direction.

The preceding elementary models are linked together to obtain a global description of the flow field along the extruder. After defining screw profile, barrel geometry, polymer characteristics (thermal parameters, density, viscosity as function of shear rate and temperature....) and operating conditions (feed rate, screw speed, barrel thermal regulation), the software provides the local values of thermal and mechanical flow parameters including residence time distribution. This software has been validated through comparisons with experiments [31] and largely used for many applications, such as compounding of polymer blends [32] and composites [33].

Regarding hydrolysis-condensation reactions, we consider a global kinetics described by a first order model (Eqs. (VI-5) and (VI-6)), including both reactions of hydrolysis and condensation. Then, by coupling the thermomechanical model with the kinetic equation, it is possible to calculate the progress of the conversion all along the screws [27]. Once again, Ludovic<sup>®</sup> has been largely used in the past to calculate different operations of reactive extrusion, including controlled polymer degradation [34], polymerization reaction [35] or polymer chemical modifications [36, 37]. In the present case, we consider that the formation of nanofillers does not modify the rheological behaviour of the matrix. Actually, the influence of nanofillers on the rheological behaviour of nanocomposites is mainly observed at low frequency [38]. In the range of shear rates encountered in extrusion (typically, 1 to 500 s<sup>-1</sup>), we can consider this effect as negligible. Consequently, we will assume that the material has the viscosity of the polypropylene matrix. It is predicted by a Carreau-Yasuda law (**Fig VI.5**):

$$\eta = \eta_0 a_T \left(1 + (\lambda \dot{\gamma} a_T)^a\right)^{\frac{m-1}{a}} \quad (\text{VI-8})$$

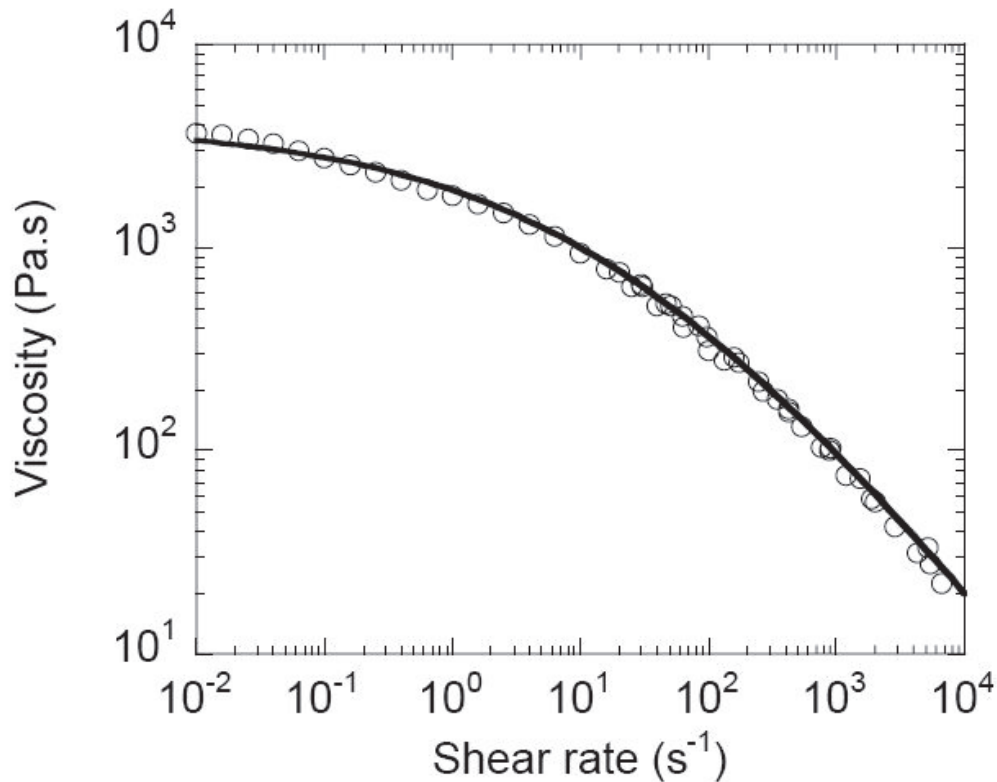
where  $\eta_0$  is the zero shear viscosity,  $\lambda$  is a characteristic time,  $a$  is the Yasuda parameter and  $m$  is the power law index.

$\eta_0$  and  $\lambda$  vary with the temperature, according to an Arrhenius law, defined by the parameter  $a_T$ :

$$a_T = \exp\left(\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (\text{VI-9})$$

where  $E$  is an activation energy,  $R$  the gas constant and  $T_0$  a reference temperature. For the selected PP, we have chosen the following values:  $\eta_0 = 4000$  Pa.s,  $a = 0.32$ ,  $\lambda = 0.05$  s,  $E = 46$  KJ.mol<sup>-1</sup>,  $m = 0.29$ ,  $T_0 = 200^\circ\text{C}$ . As shown in **Fig VI.5**, this law permits an accurate description of the viscosity over 6 decades of shear rates.



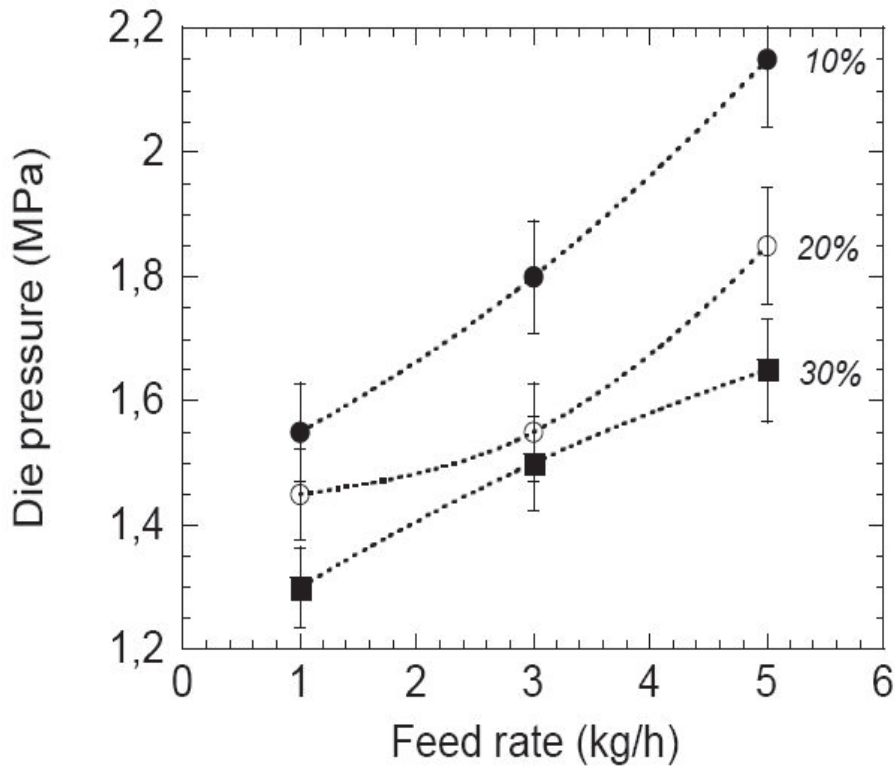


*Figure VI.5. Mastercurve of the PP shear viscosity at 200°C. The full line is the fit by the Carreau-Yasuda model*

#### VI.4 Result and discussion

In this section, we will present in parallel the experimental results and the interpretations supported by the modelling. Actually, to better interpret the influence of the process parameters on the chemical reaction and the final conversion, we have studied the various extrusion experiments which have been performed at different feed rates ( $Q = 1, 3$  and  $5$  kg/h), screw speed ( $N = 150, 200$  and  $300$  rpm) and precursor concentration (10, 20 and 30 wt %).

During extrusion experiments, it has been shown that the die pressure evolution with flow rate was different according to the inorganic precursor amount (**Fig VI.6**). As the product temperature was similar at the same flow rate, this can be only explained by a reduction of the viscosity with the amount of precursor, probably due to a dilution effect when a large quantity of very low viscous material is introduced in the molten polypropylene matrix. This has been taken into account in the modelling by decreasing the zero shear viscosity from 4000 to 3720 and 3390 Pa.s for 20 and 30 wt% precursors, respectively.



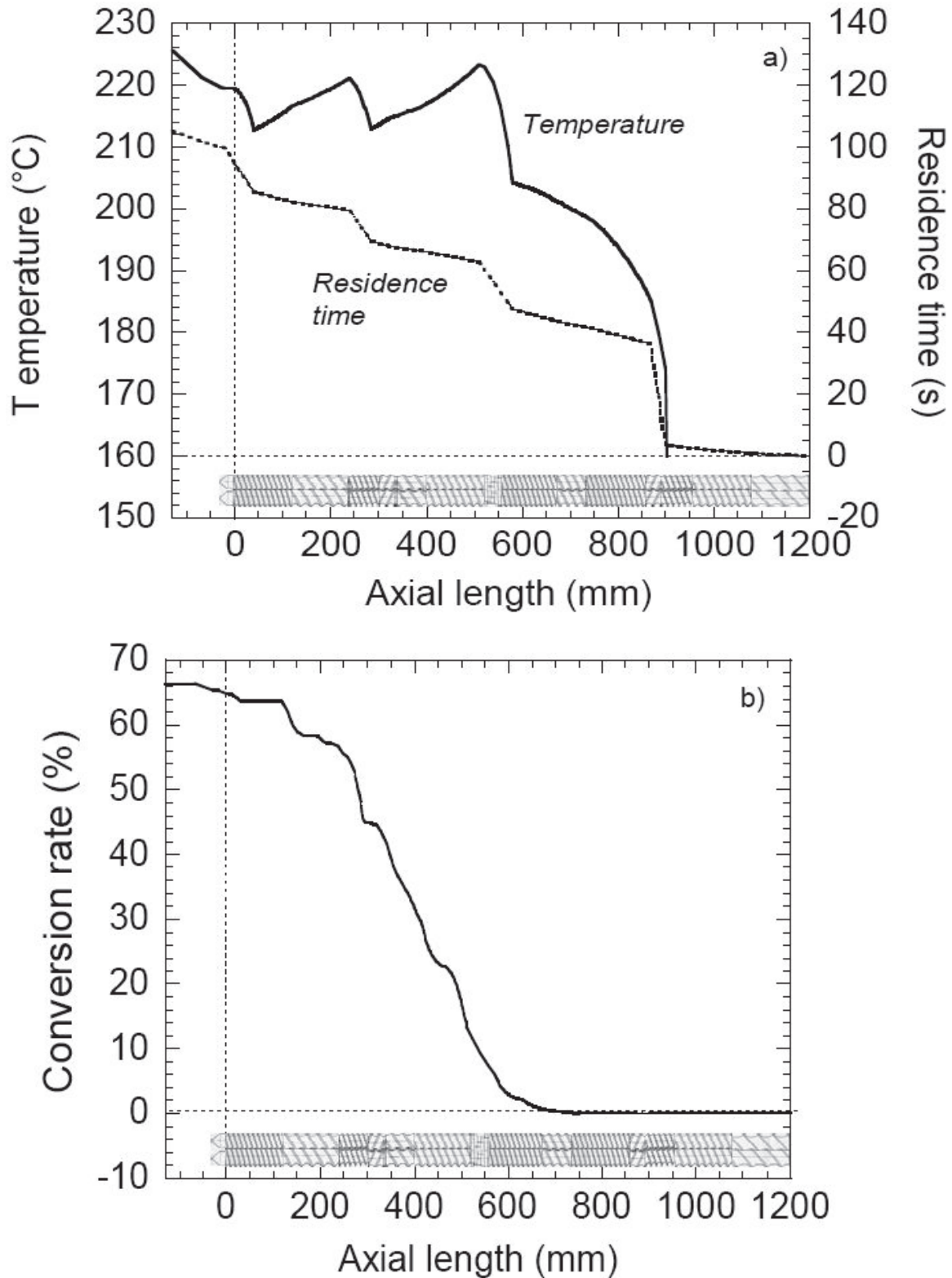
**Figure VI.6.** Variation of experimental die pressure versus feed rate for different inorganic precursor amounts (150 rpm).

The variations of conversion as function of feed rate, screw speed and amount of precursor can be explained in terms of residence time inside the extruder, melt temperature and  $h$  factor,  $h$  being the initial hydrolysis ratio ( $[H_2O]/[Alcoxide]$ ) [39].

For example, **Fig VI.7** shows the results provided by Ludovic<sup>®</sup> simulation. **Fig VI.7a** presents the evolution of temperature and cumulative residence time for the processing conditions of 5 kg/h and 150 rpm and 30 wt% of precursor. The temperature increases rapidly from the melting section (first left-handed element) to the die exit. It varies depending on the screw profile: in the restrictive elements (left handed elements, kneading discs), it increases rapidly by viscous dissipation. In the screw conveying elements, where the viscous dissipation is negligible, temperature decreases by heat transfer towards the barrel at a lower temperature (here, 200°C). At the die exit, the melt temperature is around 225°C. The residence time increases mainly in the filled sections of the screw profile (restrictive elements and die). For this case, the total residence time is around 104 s.

Then, from the local values of residence time and temperature, it is now possible by using equations (VI-6) and (VI-7) to calculate the evolution of conversion all along the screws. It is shown in **Fig VI.7b** that conversion increases regularly along the screws from the injection

point of the precursor. Finally, the conversion extent reaches a plateau at the end of the screws. This final calculated conversion is close to 67% in this case.



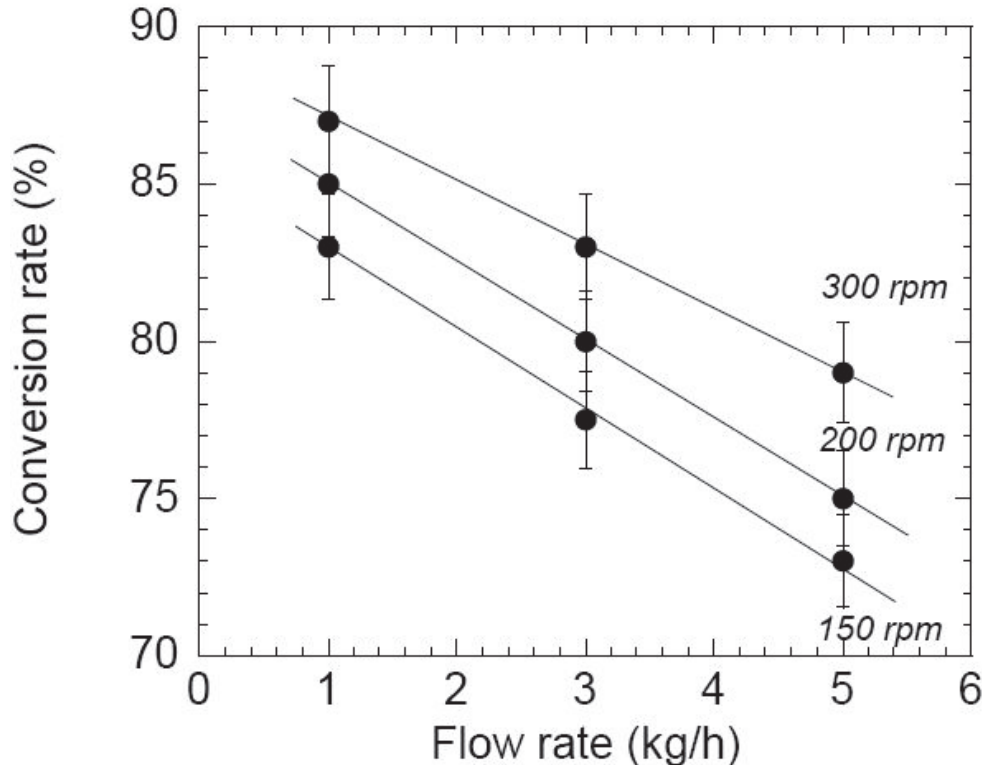
**Figure VI.7.** Ludovic© modeling results for sample prepared at 150 rpm, 5 kg.h<sup>-1</sup> and 20 wt% of precursor

(a) Evolution of temperature and cumulative residence time along the screws

(b) Evolution of conversion rate along the screws

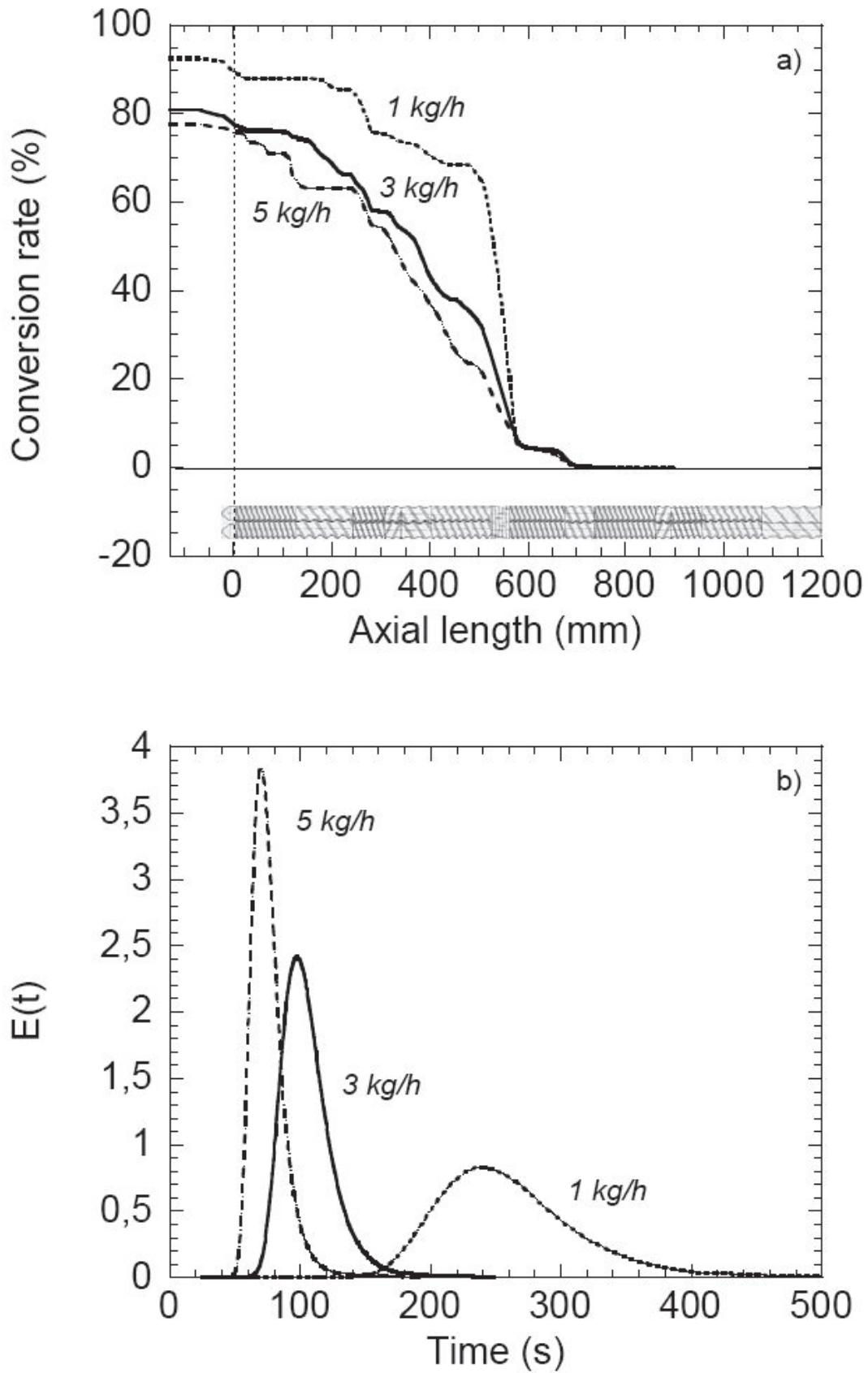
### VI.4.1 Influence of feed rate

We have used the modelling for explaining the influence of parameters observed in the experiments. **Fig VI.8** shows the effect of flow rate on experimental conversion rate for different screw speeds for 20% of precursor. For each screw speed, conversion decreases when flow rate is increased.



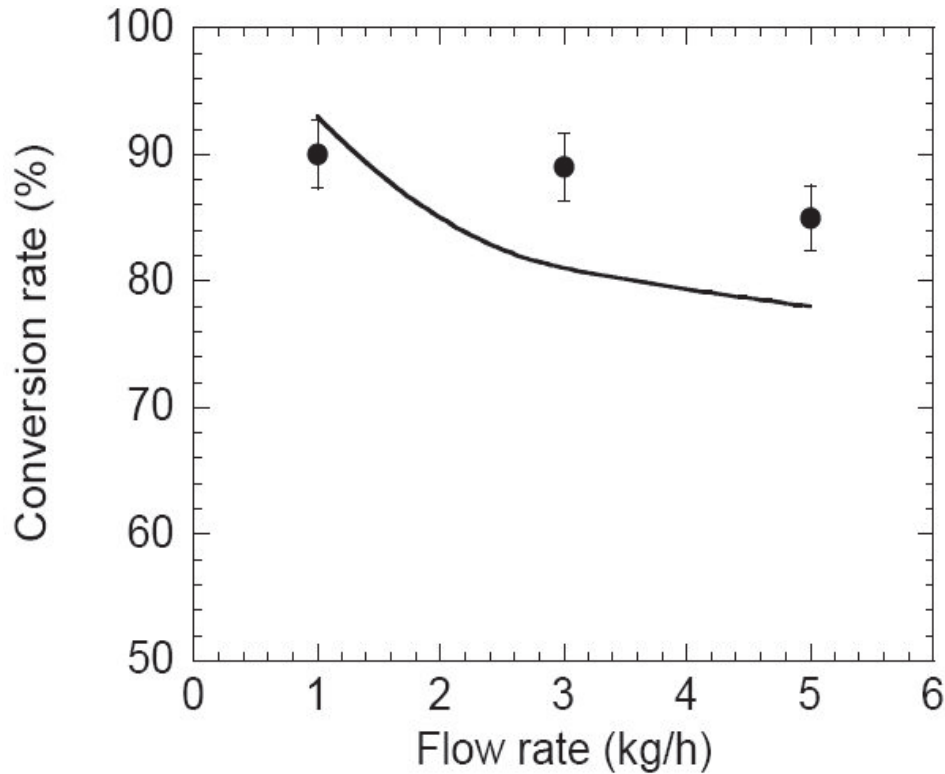
**Figure VI.8.** Experimental conversion rate as function of flow rate for different screw speeds at 20 wt% of precursor

**Figure VI.9a** shows the results of the modelling for 10% of precursor and a screw speed of 200 rpm. We observe that the conversion decreases when the feed rate is increased in agreement with experimental observations. The calculated conversion rate is 93%, 81% and 78% for 1, 3 and 5 kg/h respectively. This effect can be explained by the reduction of residence time: as it can be seen in **Fig VI.9b**, residence time distribution is greatly modified when feed rate is changed. An increase in feed rate from 1 to 5 kg/h induces a reduction of the mean residence time (from 240 to 70 s) and a narrowing of the distribution (the variance of the distribution varies from 4930 to 370 s<sup>2</sup>). Consequently, the reaction time is lower which results to a lower conversion. In fact, the residence time in the extruder is one of the most important parameters (the temperature is another one) governing the chemical reaction evolution.



**Figure VI.9.** (a) Evolution along the screws of conversion rate as function of feed rate ( $N = 200$  rpm, 10 wt% of precursor)  
 (b) Evolution of residence time distribution with the feed rate at 200 rpm

It can be seen in **Fig VI.10** from comparison with experimental values that the order of magnitude and the tendency of the modelled values are correctly described.

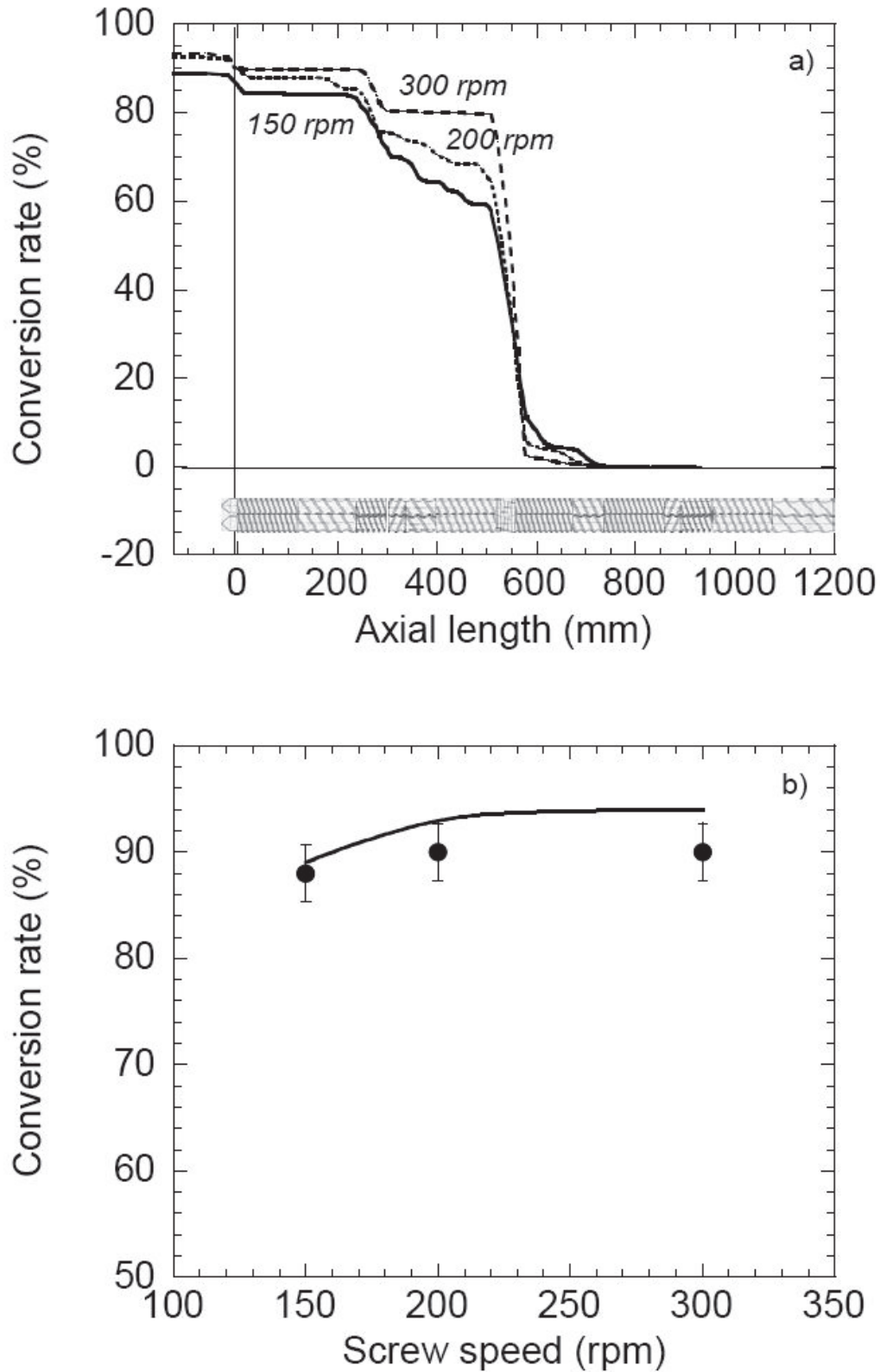


**Figure VI.10.** Comparison between experimental (symbols) and computed (full line) values of conversion rate at the die exit

#### VI.4.2 Influence of screw speed

The changes in conversion rate with screw speed can also be seen in **Fig VI.8**: typically, whatever the flow rate, conversion increases with screw speed. The calculated influence of screw speed at constant feed rate (here, 1 kg/h at 10 wt% of precursor) is indicated in

**Fig VI.11a**. We observe a slight increase of the conversion with the screw speed, similar to the one obtained experimentally (**Fig VI.11b**). In this case, it can be explained by the fact that, when increasing screw speed, the residence time is slightly reduced, when the temperature is increased by viscous dissipation: in the present case, the exit temperature is respectively 226, 234 and 250°C for 150, 200 and 300 rpm. Consequently, the reaction is faster (see **Fig VI.4**) and the conversion higher.



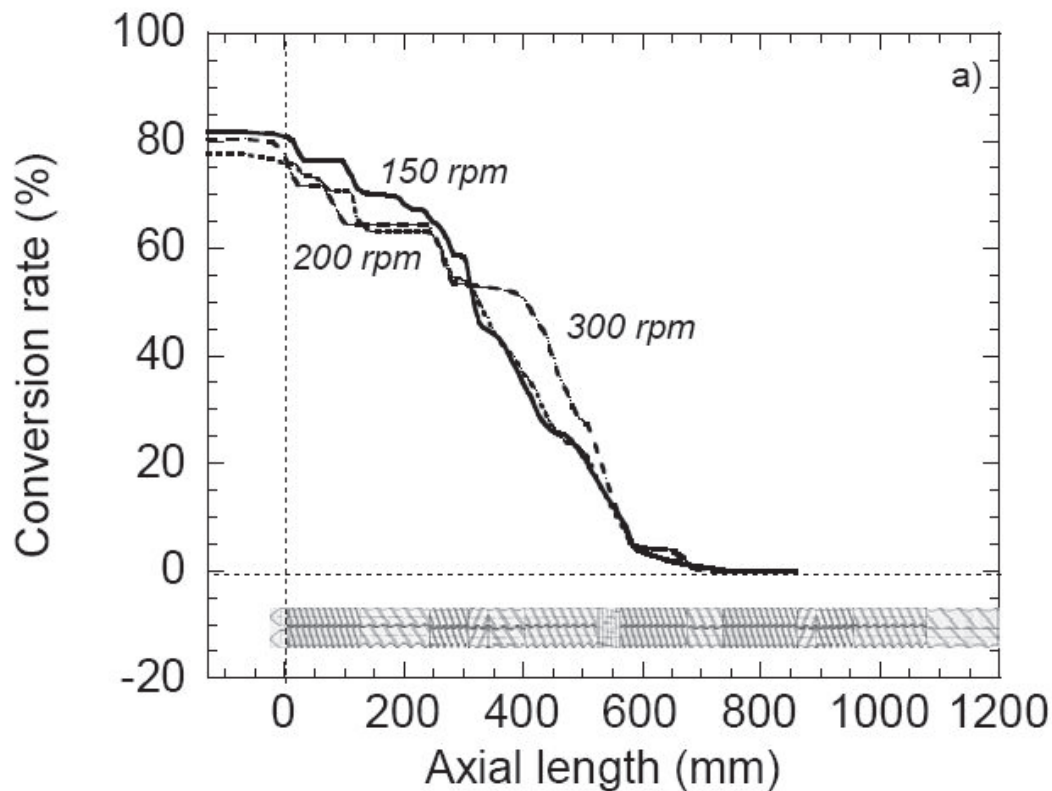
**Figure VI.11.** Evolution of conversion rate as function of screw speed ( $Q = 1 \text{ kg.h}^{-1}$ , 10 wt % of precursor)

(a) along the screws;

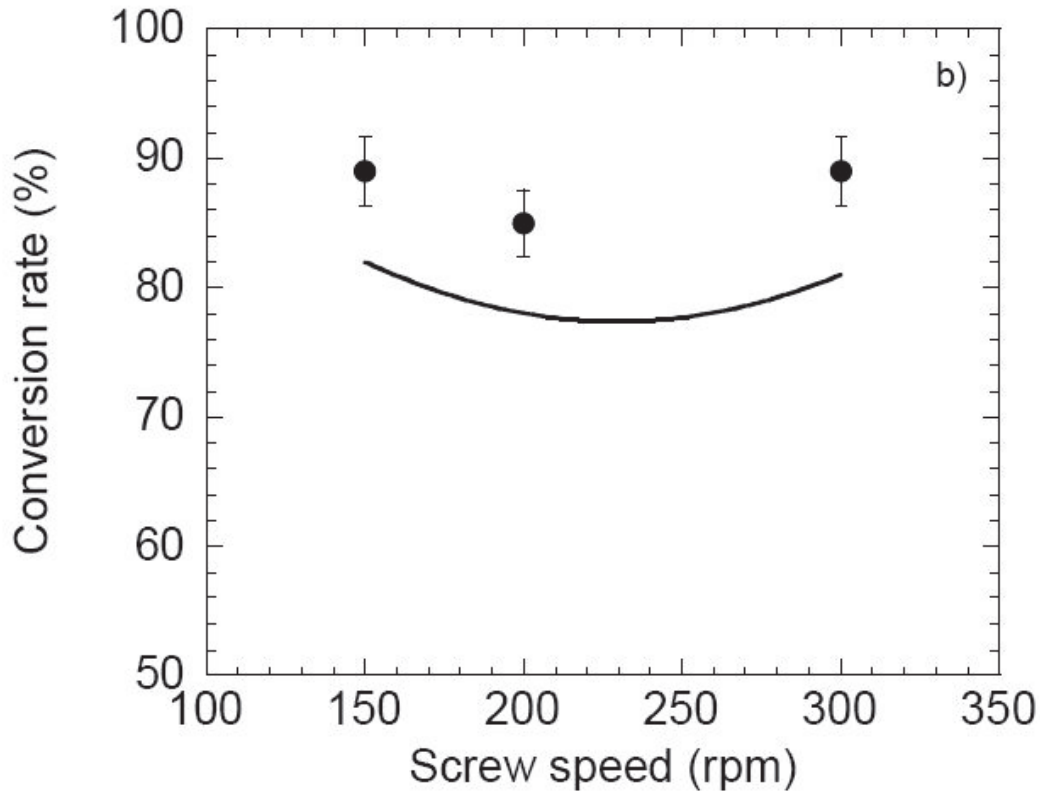
(b) at the die exit: comparison between experimental (symbols) and computed (full line) values.

However, if we consider now the case at 5 kg/h (always 10 wt% of precursor), we can see in **Fig VI.12a** that the ranking of the curves is no more monotonous: the maximum value of conversion (82%) is now obtained at 150 rpm. Lower values are calculated for the other speeds, respectively 78% at 200 rpm and 81% at 300 rpm. Once again, these tendencies are perfectly in agreement with the experiments

(**Fig VI.12b**). In these conditions, the feed rate is high and, consequently, the residence time is shorter (see **Fig VI.9b**). When the screw speed is increased, residence time decreases and, in this particular case, this time reduction is preponderant compared to the increase in temperature related to viscous heating. Contrary to the feed rate influence, a change in screw speed can thus create effects that can vary in opposite directions, according to chosen processing conditions.







**Figure V.12.** Evolution of conversion rate as function of screw speed ( $Q = 5 \text{ kg.h}^{-1}$ , 10 wt% of precursor)  
(a) along the screws  
(b) at the die exit: comparison between experimental (symbols) and computed (full line) values.

#### VI.4.3 Influence of precursor amount

Finally, we tested the influence of the precursor amount. **Fig VI.13a** shows that, whatever the processing conditions, the measured conversion rate decreases when the precursor amount increases. However, the filler content is more important at high precursor amount, despite the lower conversion (**Fig VI.13b**).

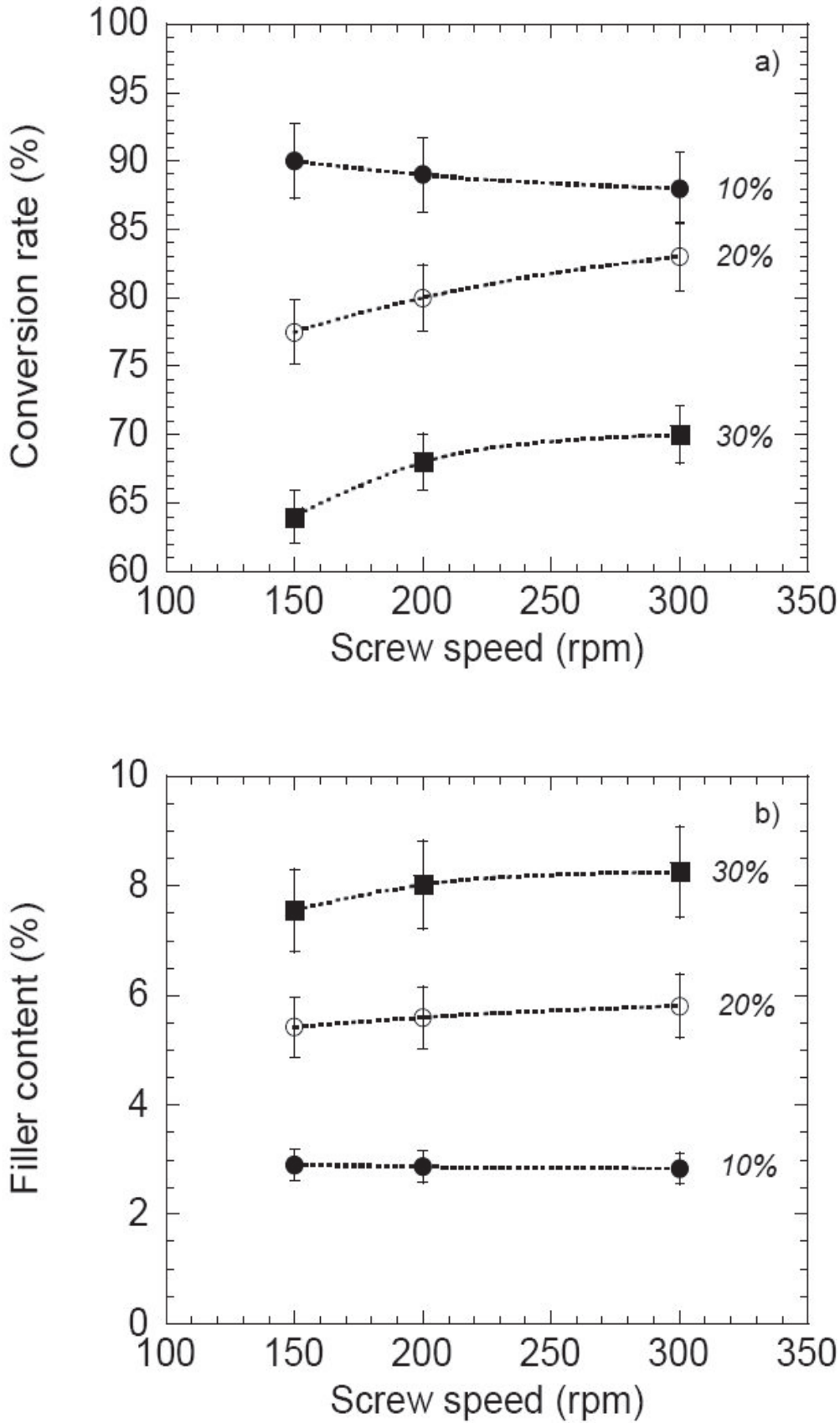
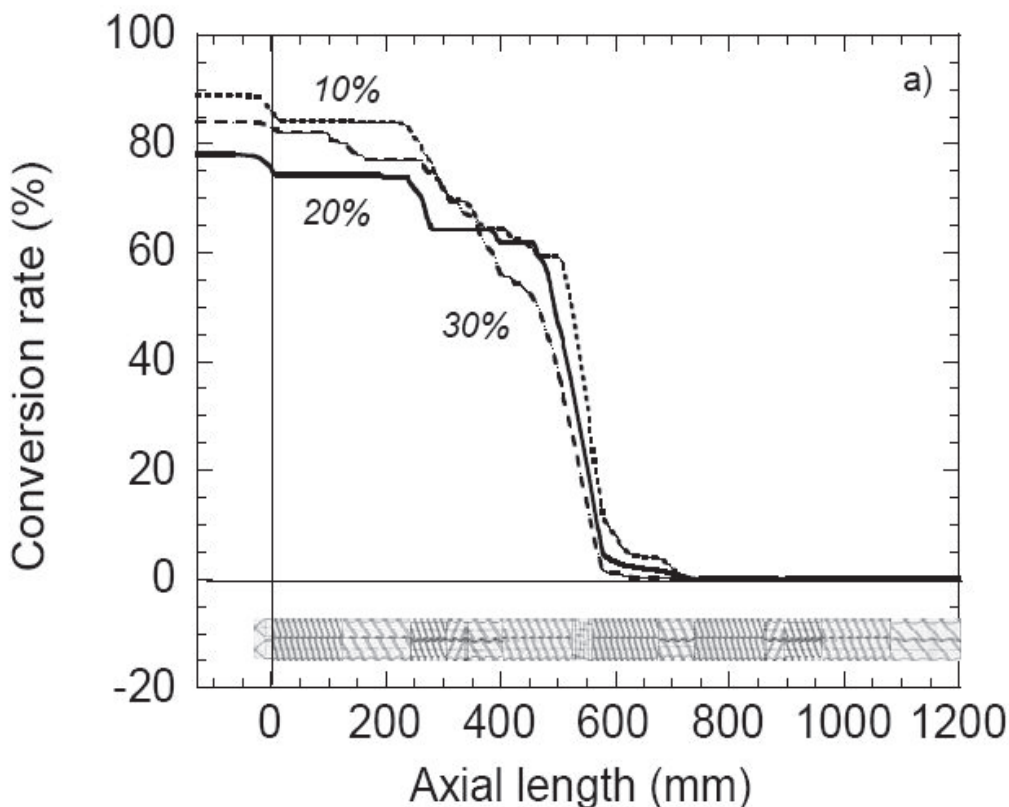
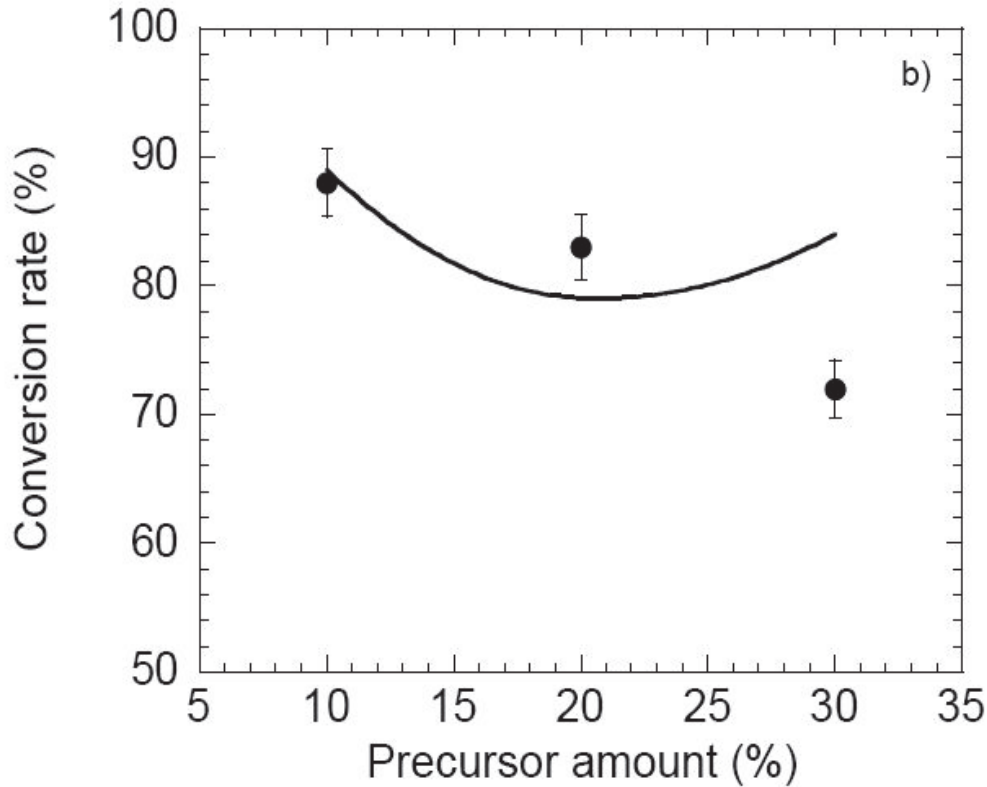


Figure VI.13. (a) Experimental conversion rate and (b) inorganic TiO<sub>2</sub> synthesized content versus screw speed for different precursor concentrations at  $Q = 3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ .

We can also observe different effects of screw speed as function of precursor amount: for 10 wt%, conversion rate decreases with screw speed when it increases for 20 and 30 wt%. It is shown in **Fig VI.14a** that, at 1 kg/h and 150 rpm, the calculated conversion is maximum for 10 wt% (89%), then decreases for 20 wt% (to 79%) before to increase again for 30 wt% (84%). In the experiments, we only observe a regular decrease when increasing precursor amount (**Fig VI.14b**). In this case, it seems that the theoretical predictions for 30 wt% of precursor are not correct. In fact, at high precursor amount, the assumption made on the rheological behaviour is probably no more correct, because the reactional medium can be supposed heterogeneous. For instance, the mixing of a low viscosity liquid (high amount of precursor) with a molten polymer leads to highly non linear phenomena as lubrication effects, associated with complex flows and diffusion mixing. The large mismatch between the precursor viscosity and that of the molten polymer greatly magnifies the difficulties associated with homogenising these components in a laminar flow. Another possible reason for the unsatisfactory results at 30% can be an inaccurate kinetic equation, because experimental characterizations were much more difficult to carry out at high precursor content.





**Figure VI.14.** Evolution of conversion rate as function of precursor concentration ( $Q = 1$  kg.h<sup>-1</sup>,  $N = 150$  rpm)  
(a) along the screws  
(b) at the die exit: comparison between experimental (symbols) and computed (full line) values.

Finally, In order to completely validate the actual model, we have compared all the experimental results with the calculations, for 10, 20 and 30 wt% precursor. Results are shown in **Fig. VI.15**, for the various feed rates and screw speeds. It is clearly shown that the prediction for 10 and 20 wt% are satisfactory, leading to a correct value at  $\pm 15\%$ , whatever screw speed and feed rate. However, the calculations at 30 wt% provide an important overestimation of the conversion. We have previously seen some possible explanations for this disagreement.

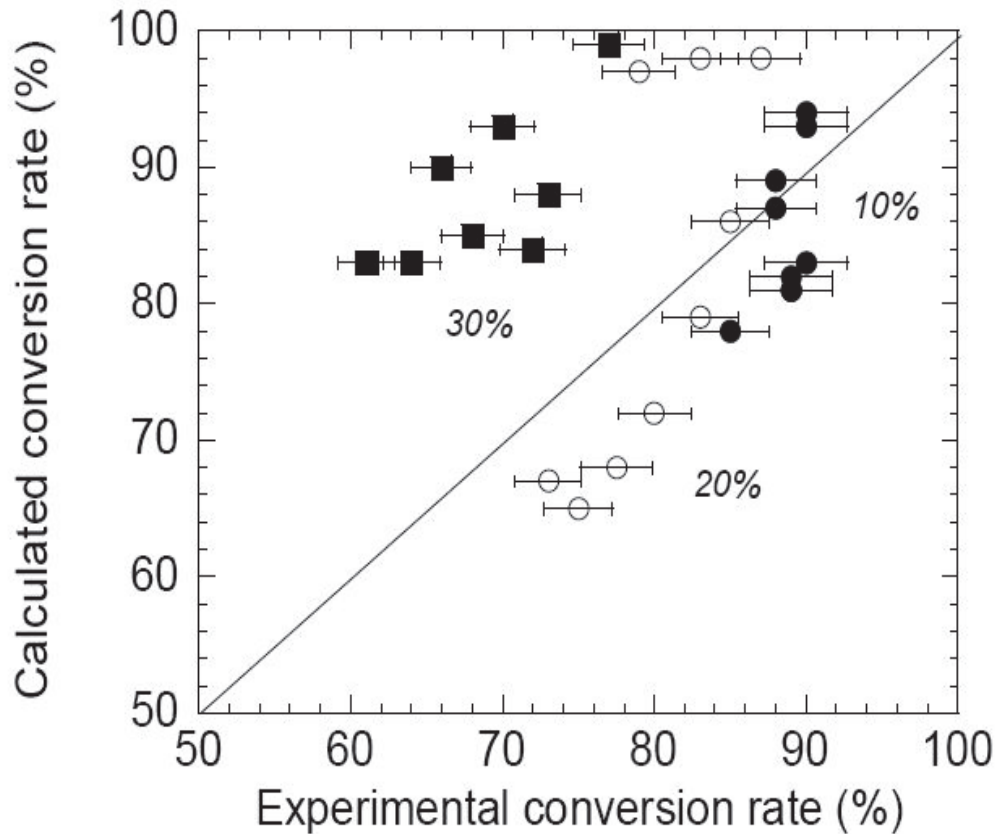


Figure VI.15. General comparison between experimental and computed conversion rates

## VI.5 Conclusion

In the present work, PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites were prepared from the hydrolysis-condensation reactions (sol-gel method) of titanium n-butoxide (inorganic precursor) during PP processing in twin screw extruder. We have studied from experimental and simulation points of view the influence of processing conditions (feed rate, screw speed, precursor amount) on the inorganic precursor conversion at the die exit. We have shown the potentiality of a theoretical model (1D simulation) able to describe the preparation of these nanocomposites by reactive extrusion. Based on a kinetic equation and a thermomechanical solver, the model permits to predict the evolution of the hydrolysis-condensation reactions along the screws for different processing conditions. A comparison with experiments shows that the orders of magnitude and the influence of processing parameters (screw speed and feed rate) are correctly described by the simulation. However, at high concentration of precursor (30 wt%), the simulation overestimates the experimental value. One possible explanation of this disagreement is a lubricant effect of the precursor leading to non homogeneous conditions for the

sol-gel process. Finally, our work confirms that the preparation of PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites by in-situ method can be achieved by a reactive process in a twin screw extruder. On the other hand, the use of simulation software, developed for reactive extrusion application, allowed us to better understand and control this reactive process.

## References

- [1] Innocenzi P, Brusatin G. Fullerene-based organic-inorganic nanocomposites and their applications. *Chem Mater*. 2001; 13: 3126-3139.
- [2] Interrante LV. Editorial: Special Issue on Nanostructured Materials. *Chem Mater*. 1995; 7: 1751-1752.
- [3] Komarneni S. Nanocomposites. *J Mater Chem*. 1992; 2: 1219-1230.
- [4] Gleiter H. Nanostructured materials. *Adv Mater*. 1992; 4: 474-481.
- [5] Novak BM. Hybrid nanocomposite materials between inorganic glasses and organic polymers. *Adv Mater*. 1993; 5: 422-433.
- [6] Ou CF, Hsu MV. Preparation and characterization of cyclo olefin copolymer (COC)/silica nanoparticle composites by solution blending. *J Polym Res*. 2007; 14: 373-378.
- [7] Hong HY, Fu HP, Zhang YJ, Liu L, Wang J, Li HZ, Zheng Y. Surface-modified silica nanoparticles for reinforcement of PMMA. *J Appl Polym Sci*. 2007; 105: 2176-2184.
- [8] Acierno D, Filippone G, Romeo G, Russo P. Rheological Aspects of PP-TiO<sub>2</sub> micro and nanocomposites: A preliminary investigation. *Macromol Symp*. 2007; 247: 59-66.
- [9] Pluta M, Paul MA, Alexandre M, Dubois P. Plasticized polylactide/clay nanocomposites. I. The role of filler content and its surface organo-modification on the physico-chemical properties *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 2006; 44: 299-311.
- [10] Yudin VE, Divoux GM, Otaigbe JU, Svetlichnyi VM. Synthesis and rheological properties of oligoimide/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*. 2005; 46: 10866-10872.
- [11] Zhang H, Zhang Z, Friedrich K, Eger C. Property improvements of *in situ* epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content. *Acta Mater*. 2006; 54: 1833-1842.
- [12] Muh E, Frey H, Klee JE, Mulhaupt RE. Organic-inorganic hybrid nanocomposites prepared by means of sol-gel condensation of bismethacrylatesilanes in reactive diluents. *Adv Funct Mater*. 2001; 11: 425-429.
- [13] Jain S, Goossens H, Picchioni F, Magusin P, Mezari B, Van Duin M. Synthetic aspects and characterization of polypropylenes-silica nanocomposites prepared via solid-state modification and sol-gel reactions. *Polymer*. 2005; 46: 6666-6681.
- [14] Dennis HR, Hunter DL, Chang SKD, White JL, Cho JW, Paul DR. Effectt of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*. 2001; 41: 9513-9522.
- [15] Vaia RA, Hope I, Giannelis EP. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem Mater*. 1993; 5: 1694-1696.

- [16] Vaia RA, Giannelis EP. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromol.* 1997; 30: 7990-7999.
- [17] Vaia RA, Giannelis EP. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. *Macromol.* 1997; 30: 8000-8009.
- [18] Liu L, Qi Z, Zhu XJ. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process. *Appl Poly Sci.* 1999; 71: 1133.
- [19] Lertwimolnun W, Vergnes B. Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder. *Polym Eng Sci.* 2006; 10: 315-323.
- [20] Dou Q, Zhu X, Peter K, Demco DE, Moller M, Melian C. Preparation of polypropylene/silica composites by in-situ sol-gel processing using hyperbranched polyethoxysiloxane. *J Sol-Gel Sci Technol.* 2008; 48: 51-60.
- [21] Chen J, Chareonsak R, Puengpipat V, Marturunkakul S. Organic/inorganic composite materials for coating applications. *J Appl Polym Sci.* 1999; 74: 1341-1346.
- [22] Barlier V, Bounor-Legare V, Alcouffe P, Boiteux G, Davenas J. Formation of TiO<sub>2</sub> domains in poly(9-vinylcarbazole) thin film by hydrolysis-condensation of a metal alkoxide. *Thin Solid Films.* 2007; 16: 6328-6331.
- [23] Barlier V, Bounor-Legaré V, Boiteux G, Davenas J, Leonard D. Hydrolysis-condensation reactions of titanium alkoxides in thin films: A study of the steric hindrance effect by X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied surface science.* 2008; 17: 5408-5412.
- [24] Xanthos M. *Reactive Extrusion: Principles and Practice.* Munich, Hanser. 1992.
- [25] Baker W, Scott C, Hu GH. *Reactive Polymer Blending.* Munich, Hanser. 2001.
- [26] Cassagnau P, Bounor-Legaré V, Fenouillot F. Reactive processing of thermoplastic polymers: a review of the fundamental aspects. *Intern Polym Proc.* 2007; 22: 218-258.
- [27] Vergnes B, Berzin F. Modelling of flow and chemistry in twin screw extruders, *Plast., Rubber, Comp. Macromol. Eng.* 2004; 33: 409-415.
- [28] Jongbloed HA, Kiewiet JA, Van Dijk JH, Janssen LPBM. The self-wiping co-rotating twin-screw extruder as a polymerization reactor for methacrylates. *Polym Eng Sci.* 1995; 35: 1569-1579.
- [29] Bahloul W, Bounor-Legaré V, Seytre G, Cassagnau P. Hydrolysis-condensation reactions of titanium n-butoxide in squalane and molten polymer media. Submitted to *Journal of Sol-Gel Chemistry.* 2010.
- [30] Vergnes B, Della Valle G, Delamare L. A global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders. *Poly Eng Sci.* 1998; 38: 1781-1792.



- [31] Carneiro OS, Covas JA, Vergnes B. Experimental and theoretical study of twin-screw extrusion of polypropylene. *J Appl Polym Sci.* 2000; 78: 1419-1430.
- [32] Delamare L, Vergnes B. Computation of the morphological changes of a polymer blend along a twin-extruder. *Polym Eng Sci.* 1996; 36: 1685-1693.
- [33] Lozano T, Lafleur PG, Grmela M, Vergnes B. Modeling filler dispersion along a twin screw extruder, *Intern Polym Proc.* 2003; 18: 12-19.
- [34] Berzin F, Vergnes B, Dufossé Ph, Delamare L. Modelling of peroxide initiated controlled degradation of polypropylene in a twin screw extruder. *Polym Eng Sci.* 2000; 40: 344-356.
- [35] Poulesquen A, Vergnes B, Cassagnau P, Gimenez J, Michel A. Polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone in a twin screw extruder: Experimental study. *Inter. Polym Proc.* 2001; 16: 31-38.
- [36] Berzin F, Vergnes B. Transesterification of ethylene acetate copolymer in a twin screw extruder. *Intern Polym Proc.* 1998; 13: 13-22.
- [37] Tara A, Berzin F, Tighzert L, Vergnes B. Preparation of cationic wheat starch by twin-screw reactive extrusion. *J Appl Polym Sci.* 2004; 93: 201-208.
- [38] Cassagnau P, Melt rheology of organo-clays and fumed silica nanocomposites, *Polymer*, 2008, 49:2183-2196
- [39] Terabe K, Kato K, Miyazaki H, Yamaguchi S, Imai A, Iguchi YJ. Microstructure and crystallization behaviour of TiO<sub>2</sub> precursor prepared by the sol-gel method using metal alkoxide. *Mater Sci.* 1994; 29: 1617-1622.

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail associant la chimie et les procédés de mise en oeuvre des polymères, avait pour but la synthèse de nanocomposites PP/TiO<sub>2</sub>. En effet, l'élaboration de ces nanocomposites est souvent réalisée en dispersant dans une matrice polymère fondu des particules de dioxyde de titane préformées et de type anatase ou rutile. La difficulté majeure réside dans la destruction des agglomérats afin d'atteindre l'échelle nanométrique. De plus, le contrôle de la dispersion des charges en fonction des propriétés visées conduit à s'interroger sur les procédés et les mécanismes régissant l'élaboration de ces matériaux nanocomposites. A noter qu'on pourrait s'interroger tout d'abord sur le type de dispersion à obtenir! Pour contrôler ces aspects de dispersion, la voie *in situ* via un procédé sol-gel s'avère une technique originale. En effet, il a été montré dans des études antérieures au sein de notre laboratoire que la création de fines particules de TiO<sub>2</sub> de quelques nanomètres n'était plus utopique mais parfaitement réalisable dans des matrices polymères.

Sur la base de ces réflexions et dans le cadre des objectifs du projet européen MULTIHYBRIDS, notre démarche au cours de cette thèse s'est décomposée en quatre grands volets :

- (i) L'étude de la cinétique des réactions d'hydrolyse-condensations dans un milieu modèle (squalane) pour s'affranchir des effets de viscosité et de mélange.

Dans cette partie nous avons mené une étude approfondie par spectroscopie Infra Rouge et rhéologie sur les réactions d'hydrolyse-condensation du précurseur de dioxyde de titane (le tétra-n-butoxyde de titane) dans ce milieu réactionnel dans une gamme de température de 180 à 250°C. Il faut souligner que ce précurseur est très réactif. En effet, quelques minutes sont suffisantes pour atteindre un taux de conversion supérieur à 90% pour la gamme de température étudiée. De plus, nous avons remarqué que le temps de gel du système squalane/(Ti(OR)<sub>4</sub>) déterminé par rhéologie coïncide au temps caractérisant le changement du mécanisme réactionnel (hydrolyse/condensation) déterminé par IR.

Bien que qualitative, la transposition de ces connaissances à la synthèse en milieu polypropylène fondu a montré qu'il était possible d'élaborer en extrudeuse bi-vis des nanoparticules de dioxyde de titane de diamètre moyen inférieur à 10nm.

## CONCLUSION GENERALE

(ii) Une approche procédés/structures/propriétés permettant la caractérisation de la morphologie et des caractéristiques cristallographiques des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . Toutefois, les réactions d'hydrolyse-condensations ne sont pas complètes en sortie d'extrudeuse ce qui a nécessité une étape de post-traitement de quelques jours dans de l'eau à la température de  $80^\circ\text{C}$ . Une alternative à cette étape de post-condensation est d'injecter de l'eau dans l'extrudeuse pour accélérer ces réactions d'hydrolyse-condensation. Une morphologie de dimension caractéristique du micron est ainsi générée. Les techniques Raman, diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse 'X ray Photoelectron Spectroscopy' (XPS) ont été utilisées pour déterminer la structure chimique des particules de dioxyde générées dans la matrice polypropylène par extrusion et post-traitement. Une structure amorphe de type  $\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$  a été mise en évidence par ces techniques. Enfin il est important de noter que ces nanocomposites post-traités présentent de remarquables propriétés biocides (activité de Log 6) dues certainement à l'association de surface spécifique de phase inorganique très élevée et une concentration de TiOH importante.

(iii) Une étude de la morphologie des nanocomposites post-traités et de leurs propriétés viscoélastiques.

Concernant la morphologie de ces nanocomposites, la combinaison des techniques SAXS (small angle X-ray scattering) et MET (microscope électronique à transmission) nous a permis de déterminer une structure fractale des particules de dioxyde de titane générées *in situ* dans la matrice polypropylène. Ces particules présentent une taille nanométrique de diamètre moyen inférieur à 5 nm et un diamètre d'agrégation  $d_{\text{aggr}} \approx 130$  nm pour un échantillon préparé en injectant 30 % en masse du précurseur de dioxyde de titane, soit environ 9,3 % en masse de particules inorganiques dans la matrice polypropylène. Les propriétés viscoélastiques de ces nanocomposites montrent un comportement de type 'solid-like' qui a été interprété par les interactions particules/particules et/ou polymères/particules. De plus, l'étude du comportement viscoélastique dans le domaine non linéaire (effet de Payne) confirme qualitativement le mécanisme de renforcement observé dans le domaine linéaire.

(iv) La modélisation du procédé d'extrusion réactive afin d'étudier l'influence des paramètres procédés et ainsi de déterminer les conditions optimales d'élaboration.

Cette étude a été menée en coopération avec le CEMEF et toujours dans le cadre du projet MULTIHYBRIDS. La simulation/modélisation du procédé a été effectuée à l'aide du logiciel

## CONCLUSION GENERALE

Ludovic<sup>®</sup>, ce logiciel permettant de coupler les conditions locales d'écoulement (viscosité du système et échanges thermiques) avec les cinétiques des réactions considérées. Ainsi, les cinétiques des réactions d'hydrolyse-condensations déterminées en milieu squalane (chapitre I) ont été utilisées pour la modélisation du procédé à l'aide de ce logiciel. Les résultats de la simulation ainsi obtenus (taux de conversion du précurseur) ont été comparés aux taux de conversion mesurés en sortie de filière par ATG-GC-MS. Dans l'ensemble, les résultats sont très satisfaisants excepté pour une concentration élevée du précurseur de titane (30 % en masse). L'effet lubrifiant du précurseur de titane à forte concentration (30 % massique (Ti(OR)<sub>4</sub>) peut expliquer la différence observée entre les valeurs expérimentales et calculées par Ludovic<sup>®</sup>. En effet, parmi les différentes hypothèses de calcul, il est supposé que le précurseur inorganique et le polymère forment un milieu homogène. C'est une hypothèse forte et d'ailleurs le challenge actuel dans le domaine de l'extrusion réactive est la modélisation du mélange de liquides de viscosités extrêmement différentes, c'est-à-dire de plusieurs ordres de grandeur. Dans le cas présent, cet ordre de grandeur peut être estimé à 6, la viscosité du précurseur étant un million de fois plus faible que la viscosité du PP fondu.

Dans les perspectives, un certain nombre de points méritaient d'être développé, notamment :

- Les propriétés antibactériennes observées sont très encourageantes pour de futures applications. Toutefois, il est indispensable de poursuivre ces études pour comprendre l'origine de ces propriétés antibactériennes. Est-ce la taille extrêmement fine des particules et/ou les structures Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub> qui sont à l'origine de ces propriétés biocides ?
- Le procédé d'extrusion réactive n'a pas été optimisé dans cette étude. En effet, les réactions d'hydrolyse-condensations ne sont pas complètes en sortie de filière d'extrudeuse et l'ajout d'eau dans l'extrudeuse conduit à des morphologies de taille micrométrique. Mais on peut raisonnablement envisager que le procédé d'extrusion réactive conduisant à injecter de l'eau peut être maîtrisé. Ce n'est a priori qu'une question technologique !
- La photo-dégradation de la matrice polypropylène suite à la génération *in situ* des particules de dioxyde de titane mérite également une étude supplémentaire.
- Enfin, il convient de souligner que les réactions d'hydrolyse-condensations menées *in situ* en matrice polypropylène fondu génère un volume de sous produit (alcool) important. Il est alors indispensable d'optimiser les phases de dégazage pour obtenir un matériau homogène « sans bulles et sans odeur ».

## CONCLUSION GENERALE

Finalelement, l'intérêt apporté par cette étude réside dans la possibilité de créer par un procédé sol-gel un matériau nanocomposite ayant des propriétés structurales et morphologiques particulières. Une ouverture dans de nombreuses applications peut être envisagée, ici seule les propriétés anti-bactériennes ont été étudiées et ont montré l'énorme potentialité de ces nanocomposites.

## **RESUME en Français**

L'objectif de ce travail est de générer *in situ* des particules de dioxyde de titane dans une matrice polypropylène fondu au cours du procédé d'extrusion. La synthèse est basée sur des réactions d'hydrolyse-condensations d'un alkoxyde de titane (le n-tétrabutoxyde de titane). Une approche en milieu modèle a tout d'abord été développée offrant l'avantage de pouvoir travailler en milieu liquide sans prendre en compte de la viscosité du PP ni des effets de cisaillement. En se basant sur les données cinétiques déterminées en milieu modèle, la génération de ces particules de dioxyde de titane a été ensuite transposée et modélisée dans le milieu polymère de masse molaire plus élevée. Les analyses chimique, structurale et morphologique ont permis de mettre au point l'élaboration *in situ* de nanocomposites PP/TiO<sub>2</sub> présentant une structure fractale avec des propriétés viscoélastiques particulières. Enfin l'étude des propriétés bactérienne de ce nanocomposite a mis en avant son pouvoir bactéricide (6Log) pour un taux de charge de 9 % massique.

## **Titre en anglais**

*In situ* synthesis of titanium dioxide by hydrolysis-condensation reactions in molten polypropylene matrix.

## **RESUME en anglais**

Polypropylene/Titanium dioxide (PP/TiO<sub>2</sub>) nanocomposites were prepared from an original method based on the hydrolysis-condensation reactions of titanium alkoxide inorganic precursor premixed with PP under molten conditions. The synthesis is based on sol-gel method without solvent through extrusion process. A second treatment in hot water was applied in order to improve final conversion degree. First, hydrolysis-condensation reactions of titanium n-butoxide precursor were studied in model medium. Based on a kinetic equation carried out in the model medium, then the synthesis of titanium dioxide particles was transposed and modelled in polypropylene medium with high molar mass. Chemical, structural and morphological analyses highlight the *in situ* synthesis of bactericides PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites and presenting a particular morphological and rheological behaviour.

**DISCIPLINE :** Matériaux polymères.

## **MOTS-CLES:**

Polypropylène, dioxyde de titane, génération *in situ*, hydrolyse-condensation, sol-gel, nanocomposites PP/TiO<sub>2</sub>, extrusion réactive, propriétés antibactériennes.

## **INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :**

Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux – UMR n° 5223,  
Campus la Doua,  
Bâtiment ISTIL – 15 boulevard Latarjet  
69622 Villeurbanne Cedex (France)