

N°d'ordre NNT : 2020LYSE1099



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 34
Matériaux

Spécialité de doctorat : Matériaux composites
Discipline : Chimie des matériaux

Soutenue publiquement le 04/06/2020, par :

Manon BESANÇON

**Synthèse *in situ* de nanocomposites par chimie
sol-gel non-hydrolytique en voie fondu**

Devant le jury composé de :

BOUQUEY Michel
BRENDLE Jocelyne

Maître de conférences, Université de Strasbourg
Professeure, Université de Haute-Alsace

Rapporteur
Rapporteure

CASSAGNAU Philippe
MUTIN Hubert

Professeur, Université de Lyon 1
Directeur de recherche, Université de Montpellier

Examinateur
Examinateur

BOUNOR-LEGARE Véronique
ESPUCHE Eliane

Directrice de recherche, Université de Lyon 1
Professeure, Université de Lyon 1

Directrice de thèse
Co-directrice de thèse

Université Claude Bernard – LYON 1

Président de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Jean-François MORNEX
Directeur Général des Services	M. Damien VERHAEGHE

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon-Est – Claude Bernard	Doyen : M. Gilles RODE
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud Charles. Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
UFR d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. Xavier PERROT
Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

UFR Biosciences	Directrice : Mme Kathrin GIESELER
Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT UFR –
Faculté des Sciences	Administrateur provisoire : M. Bruno ANDRIOLETTI
UFR (STAPS) Directeur :	M. Yannick VANPOULLE
Observatoire de Lyon Directrice :	Mme Isabelle DANIEL
Ecole Polytechnique Universitaire Lyon 1	Directeur : Emmanuel PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1 Directeur :	M. Christophe VITON
Institut de Science Financière et d'Assurances Directeur :	M. Nicolas LEBOISNE
ESPE	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON

Remerciements

Ce travail de thèse a pu être mené à bien grâce à la participation de nombreuses personnes que je voudrais remercier ici.

Tout d'abord, je souhaite remercier Mme Jocelyne Brendle et M. Michel Bouquey d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Merci pour l'intérêt que vous portez à ce travail et pour le temps que vous y consacrez.

Je tiens à remercier M. Philippe Cassagnau pour sa présence dans le jury en tant qu'examineur mais aussi pour son aide dans les interprétations des analyses de rhéologie. Je remercie également M. Hubert Mutin d'avoir accepté d'être examinateur de cette thèse. Je tiens aussi à le remercier ainsi que M. Johan Alauzun, M. Jean-Jacques Robin et M. Yanhui Wang pour les nombreux échanges scientifiques et tout le travail en amont qui a été effectué à Montpellier.

J'adresse un grand MERCI à mes deux encadrantes de thèse, Mmes Véronique Bounor-Legaré et Eliane Espuche. Je me sens très chanceuse d'avoir travaillé avec vous durant ces trois années. Je veux vous remercier d'abord pour votre encadrement scientifique, pour votre investissement dans le projet et toutes les connaissances que vous avez partagées avec moi mais au-delà de ça, merci pour votre confiance et votre bienveillance.

Pour les manipulations et les interprétations scientifiques, j'ai aussi pu compter sur l'aide de Pierre, Valentin, Mathilde, Noëllie, Adrien et Agnès, qui ont toujours été disponibles et de bons conseils. Merci à eux d'avoir contribué à ce travail et merci à tout le personnel de l'IMP qui m'a permis d'effectuer cette thèse dans des conditions idéales et toujours dans la bonne humeur. Je pense aussi à Anthony sans qui les heures passées en microtomie auraient paru bien plus longues...

J'ai bien sûr une pensée pour tous mes collègues/copains doctorants, avec qui j'ai passé d'excellents moments. Que ce soit pour quelques mois ou pour presque trois années, merci d'avoir contribué à cette ambiance sympathique et conviviale au laboratoire. Cette bonne ambiance était aussi présente dans le bureau 425, grâce à vous, Büşra, Kilian, Félix et Euphrasie. J'ai vraiment apprécié notre « colocation », merci pour votre bonne humeur et votre soutien ! Je vous souhaite une très bonne continuation de thèse en espérant vous manquer un peu hihi. Et last but not least, je pense bien sûr au seul, à l'unique, à l'incroyable Benjamin, mon super binôme de thèse ! C'était plus que génial de passer ces trois ans de thèse avec toi, entre les formations, les pauses et les chansons

de Céline ou de Natasha. Je te remercie, d'abord car mon espérance de vie a sûrement été rallongée avec tous ces fous rires, mais surtout pour ton amitié qui m'est chère.

J'aimerais enfin adresser mes remerciements aux personnes moins concernées par ce travail de thèse mais qui m'apportent l'équilibre nécessaire pour être heureuse : ma famille. En particulier, merci à mes parents pour leur soutien et tous ces moments précieux qu'ils apportent dans ma vie. Merci à Gaëlle, ma formidable grande sœur, pour tout l'optimisme qu'elle me communique. Enfin, merci à Robin, qui m'a suivie sans hésiter, qui me soutient et qui est là pour moi, toujours.

Table des matières

Table des abréviations	5
Introduction générale	7
CHAPITRE 1 - Etude bibliographique	11
I. Introduction	13
II. Elaboration de nanocomposites polymère/TiO ₂	15
1. Introduction	15
2. Le dioxyde de titane (TiO ₂)	16
3. Elaboration de nanocomposites polymère/TiO ₂ par l'approche « top-down » en voie fondu	18
4. Procédé sol-gel hydrolytique (SGH)	21
5. Etat de l'art sur l'élaboration de nanocomposites par génération <i>in situ</i> des charges TiO ₂ dans un milieu fondu	25
III. Le procédé sol-gel non-hydrolytique (SGNH) pour la synthèse de particules d'oxydes métalliques	30
1. Historique du procédé SGNH	30
2. Principe du procédé sol-gel non-hydrolytique	31
3. Synthèse de TiO ₂ par voie sol-gel non-hydrolytique	34
IV. Les phosphonates métalliques lamellaires	42
1. Synthèse de phosphates et phosphonates métalliques lamellaires	42
2. Intérêt de synthétiser des charges lamellaires dans une matrice polymère	46
V. Conclusion	51
Références	53
CHAPITRE 2 - Non-hydrolytic sol-gel synthesis of polypropylene/TiO₂ composites by reactive extrusion	61
Objectifs	63
Abstract	67
I. Introduction	67
II. Experimental part	70

1.	Chemicals	70
2.	TiO ₂ synthesis in squalane	71
3.	TiO ₂ synthesis in molten polypropylene	71
4.	Characterization techniques	72
III.	Results and discussion	74
1.	Non-hydrolytic sol-gel synthesis of TiO ₂ in a model medium	74
2.	Non-hydrolytic sol-gel synthesis of TiO ₂ in molten polypropylene	77
IV.	Conclusion	91
	References	92
	Supporting information	95

CHAPITRE 3 - Tuning nanofillers morphology in polymer/TiO₂ nanocomposites by *in situ* non-hydrolytic sol-gel syntheses: influence of the polymer nature and oxygen donor

	Objectifs	99
	Abstract	101
I.	Introduction	101
II.	Experimental part	104
1.	Materials	104
2.	Nanocomposites preparation	105
3.	Nanocomposites characterization	106
III.	Results and discussion	107
1.	Acetic anhydride route: influence of the polymer matrix	107
2.	Use of aromatic oxygen donors with polystyrene matrix	115
IV.	Conclusion	124
	References	126

CHAPITRE 4 - *In situ* synthesis of titanium phosphonate by a non-hydrolytic sol-gel route into a viscous polymer medium

	Objectifs	131
	Abstract	133
I.	Introduction	133
II.	Experimental part	136
1.	Materials	136

2.	<i>In situ</i> synthesis of metal phosphonates within the polymer matrices	136
3.	Characterization techniques	137
III.	Results and discussion	139
1.	Preparation of PP/titanium phosphonate nanocomposite	139
2.	Preparation of PS/titanium phosphonate nanocomposites	145
IV.	Conclusion	154
	References	155
	Supporting information	158

CHAPITRE 5 - Use of compatibilizer to improve the dispersion of TiO₂ fillers in situ synthesized by non-hydrolytic sol-gel reactions in molten polypropylene

	Objectifs	163
I.	Introduction	165
II.	Use of coupling molecules (DEOP or lauric anhydride) to promote PP/TiO ₂ compatibility	167
1.	Presentation of coupling molecules	167
2.	Synthesis of PP/TiO ₂ composites from Ti(O ⁱ Pr) ₄ and Ac ₂ O with the use of a coupling molecule in extruder	168
3.	Synthesis of PP/TiO ₂ composites from Ti(O ⁱ Pr) ₄ and Ac ₂ O with the use of a coupling molecule in internal mixer	170
III.	Use of a telomer containing phosphonate groups	175
1.	Presentation of telomer used as compatibilizer	175
2.	Synthesis of PP/TiO ₂ composites from Ti(O ⁱ Pr) ₄ and Ac ₂ O with the use of DMMP telomer as compatibilizer in internal mixer	177
IV.	Conclusion	179
V.	Characterization techniques	179
	References	181
	Conclusion générale	183

Table des abréviations

Français

Ac ₂ O	Anhydride acétique
AlCl ₃	Trichlorure d'aluminium
Aph	Acétophénone
ATG (TGA)	Analyse thermogravimétrique
BzA	Anhydride benzoïque
CDCl ₃	Chloroforme deutéré
CMR	Cancérogène, mutagène et reprotoxique
CO ₂	Dioxyde de carbone
CoO	Oxyde de cobalt
CuO	Oxyde de cuivre
DEBP	Diéthyle benzylphosphonate
DEOP	Diéthyle octylphosphonate
DEPP	Diéthyle phénylphosphonate
DMF	N,N-Diméthylformamide
DMMP	Diméthyle méthacrylique phosphonate
DRX (XRD)	Diffraction des rayons X
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
Fe ₃ O ₄	Tétraoxyde de fer
FeCl ₃	Perchlorure de fer
GC	Chromatographie gazeuse
HDTs	Hexadécyle triméthoxysilane
Hex ₂ O ₃	Anhydride hexanoïque
HF	Acide fluorhydrique
IRTF (FTIR)	Infra-rouge à transformée de Fourier
MEB (SEM)	Microscopie électronique à balayage
MET (TEM)	Microscopie électronique en transmission
MFI	Indice de fluidité (IF)
MS	Spectroscopie de masse
PA6	Polyamide 6
PAI	Poly(amide-imide)
PCL	Polycaprolactone
PCL-g-AA	Polycaprolactone greffé acide acrylique
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène basse densité
PE-g-MA	Polyéthylène greffé anhydride maléique
PLA	Poly lactide
PLA-g-AA	Poly lactide greffé acide acrylique
PMMA	Poly(méthyl méthacrylate)
POE	Polyéthylène-octène
PP	Polypropylène
PP-g-MA	Polypropylène greffé anhydride maléique
PS	Polystyrène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
RMN (NMR)	Résonance magnétique nucléaire
SEC (MEB)	Chromatographie d'exclusion stérique
SGNH (NHSG)	Sol-gel non-hydrolytique
TDA	Analyse thermodifférentielle
Ti(2-OEtHex) ₄	Tétrakis 2-éthylhexyl orthotitanate
Ti(OBu) ₄	Butoxyde de titane
Ti(O ⁱ Pr) ₄	Isopropoxyde de titane
TiCl ₄	Tétrachlorure de titane
TiO ₂	Dioxyde de titane
TOPO	Oxyde de trioctylphosphine
XPS	Spectrométrie photoélectronique X
ZnO	Oxyde de zinc
ZrOCl ₂ 8H ₂ O	Chlorure de zirconyle octahydraté

Anglais

Ac ₂ O	Acetic anhydride
AlCl ₃	Aluminium trichloride
Aph	Acetophenone
BzA	Benzoic anhydride
CDCl ₃	Deuterated chloroform
CMR	Carcinogenic, mutagenic, reprotoxic
CO ₂	Carbon dioxide
CoO	Cobalt oxide
CuO	Copper oxide
DEBP	Diethyl benzylphosphonate
DEOP	Diethyl octylphosphonate
DEPP	Diethyl phenylphosphonate
DMF	N,N-Dimethylformamide
DMMMP	Dimethyl methacrylic phosphonate
EDX	Energy Dispersive X-ray
Fe ₃ O ₄	Iron tetroxide
FeCl ₃	Iron chloride
FTIR (IRTF)	Fourier Transform InfraRed
GC	Gas chromatography
HDTs	Hexadecyl trimethoxysilane
Hex ₂ O ₃	Hexanoic anhydride
HF	Hydrofluoric acid
MFI	Melt Flow Index
MS	Mass spectroscopy
NHSG (SGNH)	Non-hydrolytic sol-gel
NMR (RMN)	Nuclear magnetic resonance
PA6	Polyamide 6
PAI	Poly(amide-imide)
PCL	Polycaprolactone
PCL-g-AA	Polycaprolactone-graft-acrylic acid
PE	Polyethylene
PEBD	Low density polyethylene
PE-g-MA	Polyethylene-graft-maleic anhydride
PLA	Poly lactide
PLA-g-AA	Poly lactide-graft-acrylic acid
PMMA	Poly(methyl metacrylate)
POE	Polyethylene-octene
PP	Polypropylene
PP-g-MA	Polypropylene-graft-maleic anhydride
PS	Polystyrene
PTFE	Polytetrafluoroethylene
SEC	Size exclusion chromatography
SEM	Scanning electron microscopy
TDA	Thermal desorption analysis
TEM	Transmission electron microscopy
TGA (ATG)	Thermogravimetric analysis
Ti(2-OEtHex) ₄	Tetrakis 2-ethylhexyl orthotitanate
Ti(OBu) ₄	Titanium butoxide
Ti(O ⁱ Pr) ₄	Titanium isopropoxide
TiCl ₄	Titanium tetrachloride
TiO ₂	Titanium dioxide
TOPO	Trioctylphosphine oxide
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD (DRX)	X-ray diffraction
ZnO	Zinc oxide
ZrOCl ₂ 8H ₂ O	Zirconyl chloride octahydrate

Introduction générale

Avec l'émergence des nanomatériaux à la fin du XX^{ème} siècle, un champ considérable s'est ouvert pour l'élaboration de nouveaux matériaux possédant des propriétés remarquables, couvrant maintenant un vaste ensemble d'applications industrielles. En passant de l'état massif à l'état nanométrique, les propriétés d'un matériau peuvent changer considérablement, permettant d'ouvrir un large éventail de fonctionnalités.

Dans le domaine des nanocomposites, l'ajout de nanocharges à une matrice polymère permet d'apporter de nouvelles propriétés ou d'améliorer les propriétés existantes du polymère. Ces propriétés dépendent de la nature des différents constituants, de la taille des charges, de leur dispersion et également de la nature de l'interface entre les charges et la matrice polymère. Concernant les nanocomposites à base de polyoléfine, qui sont les matrices polymères les plus utilisées, les propriétés recherchées sont généralement liées au renforcement mécanique, à la conductivité thermique ou électrique, à la résistance au feu ou à la perméabilité selon les charges employées. Toutes ces propriétés sont intimement liées à l'état de dispersion des charges dans la matrice. Or, atteindre une dispersion à l'échelle nanométrique des charges dans ces matrices est difficile, d'une part à cause de la faible compatibilité entre les charges et la matrice, et d'autre part à cause des interactions entre les charges qui sont difficiles à rompre. En effet, une des méthodes les plus communément utilisées pour l'élaboration de nanocomposites polymères est la dispersion des nanocharges directement dans le polymère fondu par un procédé d'extrusion. Les nanocharges sont généralement sous forme d'agrégats qui peuvent atteindre des tailles de l'ordre du micromètre. Les contraintes thermomécaniques appliquées au matériau durant le procédé de mélange ne sont souvent pas suffisantes pour atteindre un degré de dispersion satisfaisant et des pré- ou post-modifications des charges et/ou de la matrice sont souvent requises. C'est particulièrement le cas pour la dispersion d'oxydes métalliques, qui ont des surfaces de nature plutôt hydrophile, dans des matrices de nature hydrophobe, comme les polyoléfines.

Un autre obstacle à cette voie d'élaboration de nanocomposites est la manipulation des nanocharges. En effet, bien que leur toxicité soit encore peu connue, leur taille nanométrique leur permet de franchir de nombreuses barrières et leur manipulation par rapport à la protection des opérateurs et de l'environnement fait l'objet de beaucoup de controverses.

Ces limitations quant à l'élaboration des nanocomposites restreignent leurs applications dans l'industrie. Pour répondre à cette problématique, une solution consiste à synthétiser directement les nanocharges dans le polymère en voie fondu en une seule étape lors de la mise en œuvre. Le procédé sol-gel est adapté à cette voie de synthèse : le précurseur d'oxyde métallique est incorporé dans le polymère fondu et les réactions d'hydrolyse-condensation ont lieu *in situ*. Cependant, la surface des nanocharges synthétisées par cette voie comporte des groupements –OH hydrophiles et donc peu compatibles avec les polymères hydrophobes.

L'objectif de ces travaux de recherche est de proposer une nouvelle voie d'élaboration de nanocomposites polymères basée sur la génération *in situ* des nanocharges dans le polymère fondu par le procédé sol-gel non-hydrolytique (SGNH). Cette approche originale devrait permettre d'éviter la manipulation des charges et de favoriser leur dispersion grâce à une bonne compatibilité entre les charges et la matrice polymère. Plus précisément, l'intérêt du procédé SGNH pour la génération des nanocharges est l'accès à un large choix de réactifs qui permet donc de sélectionner les meilleurs candidats pour la synthèse d'oxydes métalliques dans une matrice polymère hydrophobe. De plus, la chimie SGNH a été utilisée pour synthétiser des phosphates et des phosphonates métalliques lamellaires. Les nanocharges lamellaires avec des facteurs de forme importants sont très intéressantes pour améliorer les propriétés barrière aux gaz des polymères. Le projet s'est donc concentré sur la génération *in situ* de deux types de charges : des nanocharges de dioxyde de titane (TiO₂) et des phosphonates de titane lamellaires. Ces travaux ont été menés dans le cadre du projet SYNCOPE financé par l'Agence Nationale de la Recherche (projet ANR-16-CE08-0015 SYNCOPE), qui comporte deux partenaires académiques : le laboratoire de Chimie Moléculaire et Organisation du Solide (CMOS) de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier et le laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) de l'Université Lyon 1.

Ce document est composé de cinq chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique divisée en trois grandes parties. La première concerne l'élaboration de nanocomposites en voie fondu, par l'approche « top-down », c'est-à-dire la dispersion de charges dans la matrice, et l'approche « bottom-up » en synthétisant les charges *in situ* par le procédé sol-gel hydrolytique. La seconde partie est une étude bibliographique du procédé sol-gel non-hydrolytique. La troisième et dernière partie traite de la synthèse de phosphates et phosphonates métalliques lamellaires et de l'intérêt de leur forme pour les propriétés barrière.

Les quatre chapitres suivants synthétisent les résultats expérimentaux obtenus au cours de ces travaux. Ils sont rédigés en anglais dans l'objectif de publier certains des résultats obtenus dans

des revues internationales. Le deuxième chapitre concerne la transposition de la synthèse de dioxyde de titane (TiO_2) par un procédé SGNH d'un milieu modèle (le squalane) à un milieu fondu (polypropylène (PP)). Il permet de démontrer la possibilité de synthétiser des composites PP/ TiO_2 par extrusion réactive et procédé sol-gel non-hydrolytique, ce qui n'avait jamais été publié auparavant à notre connaissance.

Le troisième chapitre s'intéresse à l'influence de la nature du polymère sur la taille des charges synthétisées *in situ*. La même synthèse dans les mêmes conditions de réaction a été réalisée dans deux polymères différents (polypropylène et polystyrène). Les tailles des charges obtenues sont très différentes, ce qui met en évidence le rôle de la nature du polymère. L'influence du donneur d'oxygène sur la morphologie des charges TiO_2 a également été étudiée.

Le quatrième chapitre s'articule autour de la synthèse *in situ* de phosphonates de titane dans le polypropylène ou le polystyrène, selon le groupement phosphonate choisi. Si la synthèse de phosphonates métalliques par synthèse sol-gel non-hydrolytique est une voie qui a été étudiée en milieu solvant dans la littérature, cette dernière n'a jamais été réalisée, à notre connaissance, en milieu polymère fondu. Cette approche est par ailleurs intéressante pour la synthèse de charges à facteur de forme contrôlé *in situ* dans une matrice polymère.

Enfin, le dernier chapitre porte sur l'utilisation de molécules de couplage pour l'amélioration de la compatibilité entre la matrice et les charges synthétisées *in situ*. Ce chapitre présente les résultats d'une étude préliminaire qui constitue une base solide pour des perspectives qui mériteraient d'être développées à l'avenir.

Une conclusion soulignant l'originalité et les principaux résultats marquants de ces travaux sera ensuite présentée et les perspectives qui en découlent seront finalement citées.

CHAPITRE 1

Etude bibliographique

I. Introduction

Les polyoléfinés sont les matériaux thermoplastiques les plus utilisés actuellement, du fait de leur faible coût, leur bonne résistance chimique et leur recyclabilité.^[1] Selon *Grand View Research* (Février 2018)^[2], le marché global des polyoléfinés était estimé à 149,78 millions de tonnes en 2016. Ces dernières décennies, de nombreuses études ont été menées pour améliorer certaines propriétés de ces polymères afin d'étendre leur champ d'application. L'une des voies explorées est l'élaboration de nanocomposites, composés d'une matrice et de charges dont la taille est inférieure à 100 nm. La communauté scientifique a développé plusieurs stratégies pour générer des nanocomposites, la plus courante consistant à incorporer des nanocharges dans une matrice polymère en voie fondu. C'est une approche dite « top-down ». Cependant, en raison de la mauvaise compatibilité entre une matrice hydrophobe et des charges inorganiques de nature plutôt hydrophile, il est souvent difficile d'obtenir une bonne dispersion des charges dans des nanocomposites à base de polyoléfine. En effet, les charges sont constituées de particules élémentaires nanométriques formant des agrégats de plusieurs centaines de nanomètres voire de quelques micromètres. Les contraintes thermomécaniques appliquées au matériau durant le procédé ne sont souvent pas suffisantes pour aboutir à la dispersion de particules élémentaires d'autant plus que dans ces systèmes les interactions charges-charges sont prépondérantes par rapport aux interactions charges-matrice. Une solution pour améliorer la compatibilité des charges avec la matrice est la modification du polymère et/ou des charges en surface^[3], ce qui engendre un coût et un temps d'élaboration supplémentaire. De plus, cette technique d'élaboration de nanocomposites nécessite la manipulation de nanocharges, ce qui demeure un obstacle à leur développement dans l'industrie. Les risques encourus lors de l'exposition aux nanocharges sont encore peu connus mais les études menées *in vitro* et *in vivo* sont suffisantes pour considérer que le comportement toxicologique des nanocharges représente un danger potentiel pour la santé. L'appareil respiratoire est la principale voie de pénétration des nano-objets dans l'organisme.^[4] L'INRS recommande d'éviter ou au moins de réduire au maximum le contact avec les nanocharges.^[5]

Cette approche « top-down » est en opposition avec l'approche « bottom-up », au cours de laquelle une des phases ou les deux phases sont synthétisées pendant l'élaboration du nanocomposite. Il peut s'agir de la synthèse des nanocharges *in situ* dans le polymère, d'une polymérisation organique *in situ* en présence de nanocharges déjà synthétisées ou dans le dernier cas, de la formation simultanée des deux phases *in situ*^[6]. La stratégie qui va être utilisée dans cette étude est la synthèse de charges *in situ* dans une matrice polymère, qui permet d'une part de

s'affranchir de la manipulation de nanocharges et d'autre part d'être en mesure de proposer des charges fonctionnelles en une seule étape selon la nature des précurseurs inorganiques sélectionnés. Il est intéressant de noter que dans ce cas, les termes « matériau hybride organique-inorganique » et « nanocomposite » peuvent tous deux être employés. En effet, la différence entre ces deux termes n'est pas clairement définie.^[6] Dans ce travail, la dénomination « nanocomposite » sera préférentiellement employé et définira des matériaux dont les unités inorganiques ne possèdent pas de liaisons chimiques avec la phase polymère organique. Au contraire, l'emploi du terme « matériaux hybrides organiques-inorganiques » supposera qu'il existe des liaisons covalentes entre la phase polymère organique et la phase inorganique. Deux milieux de synthèse peuvent être envisagés pour la synthèse *in situ* des charges dans le polymère : soit le polymère est dissous dans un solvant, soit il est fondu (ou manipulé au-dessus de sa température de transition vitreuse) via un procédé de mise en œuvre type extrusion. Dans le cas des polyoléfines et plus spécifiquement du polypropylène et du polyéthylène, la méthode empruntée est la synthèse en milieu fondu étant donné la faible solubilité de ces polymères dans des solvants usuels.

En ce qui concerne la synthèse des nanocharges, de nombreuses études se sont concentrées sur la chimie du sol-gel. Des nanocomposites ont été élaboré *in situ* dans des matrices polyoléfines par des réactions de sol-gel hydrolytique.^[7-10] Néanmoins, les groupements hydroxyle générés à la surface des nanocharges par l'étape d'hydrolyse ne permettent pas de bonnes interactions avec les matrices polyoléfines hydrophobes. Par ailleurs, depuis une trentaine d'années, le procédé sol-gel non-hydrolytique a été développé. Il est basé sur des réactions thermoactivées entre un précurseur d'oxyde métallique et un donneur d'oxygène autre que l'eau. Lors de ce procédé, il n'y a pas d'étape d'hydrolyse ce qui permet d'éviter la présence de groupements hydroxyle à la surface des charges. De nombreuses synthèses d'oxydes métalliques en voie solvant *via* des réactions de sol-gel non-hydrolytique ont été décrites dans la littérature.^[11-13] Cependant, l'utilisation de ce procédé pour la génération *in situ* des charges dans une matrice polymère a été peu développée jusqu'à présent et uniquement pour des synthèses de nanocomposites en voie solvant. L'objet de ce travail de thèse est donc d'utiliser cette approche permettant la génération par sol-gel non-hydrolytique de nanocharges *in situ* dans une matrice polyoléfine en combinant l'extrusion réactive. Plus spécifiquement, nous nous consacrerons à la synthèse de dioxyde de titane car il est possible comme nous le verrons dans la partie dédiée à la synthèse sol-gel non-hydrolytique de moduler son facteur de forme selon les précurseurs inorganiques et les donneurs d'oxygène utilisés. Ces considérations en font un candidat de choix pour, à nature chimique équivalente, évaluer l'impact du facteur de forme sur en particulier les propriétés barrière qui est aussi un axe d'investigation majeur de ce projet.

La première partie de cette étude bibliographique traitera de l'obtention de nanocomposites à base de dioxyde de titane (TiO_2) par voie fondu. Après une présentation de cet oxyde métallique, on s'attachera à la description des systèmes composites par la voie « top-down » puis par la création *in situ* de la phase dioxyde de titane par voie sol-gel hydrolytique dans une matrice polymère fondu. Une seconde partie sera ensuite consacrée à la chimie du sol-gel non-hydrolytique et de son intérêt pour la synthèse *in situ* des charges. Nous nous intéresserons particulièrement aux synthèses de charges de dioxyde de titane décrites dans la littérature. La troisième partie sera axée sur la synthèse de phosphonates métalliques lamellaires et l'intérêt de synthétiser des charges lamellaires *in situ* pour l'amélioration des propriétés barrière.

II. Elaboration de nanocomposites polymère/ TiO_2

1. Introduction

Pour élargir le spectre d'applications du polypropylène et plus globalement des polyoléfines, il est nécessaire de leur conférer de nouvelles propriétés (conductivité électrique, propriétés barrière, résistance au feu, etc.). Une solution pour atteindre cet objectif consiste à incorporer des charges dans la matrice polymère en voie fondu. Les nanocharges sont particulièrement intéressantes puisqu'elles peuvent conférer au matériau des propriétés supérieures par rapport à l'utilisation de la même concentration de charges micrométriques. Par exemple, les charges de dioxyde de titane sont utilisées pour leurs remarquables propriétés de photo-dégradation de polluants organiques comme le benzène ou le toluène.^[14,15] Les réactions de photo-dégradation induites par les micro- ou nanocharges de TiO_2 font appel au même mécanisme mais la capacité de photo-dégradation des nanocharges est plus importante grâce à leur plus grande surface spécifique et par conséquent la densité de groupements de coordination de surface différente.

Pour l'ensemble des applications, la dispersion des charges est un paramètre important et il est nécessaire de le maîtriser. Dans cette partie, après une brève présentation du dioxyde de titane, l'intérêt sera porté sur l'élaboration de nanocomposites par l'approche « top-down » puis par une approche « bottom-up » avec l'utilisation du procédé sol-gel hydrolytique pour la synthèse *in situ* des charges. Un intérêt particulier sera porté aux dispersions de charges obtenues par ces différentes voies.

2. Le dioxyde de titane (TiO₂)

Le dioxyde de titane de formule TiO₂ a été largement étudié et utilisé dans l'industrie durant ces cinquante dernières années. Il est présent dans les peintures comme pigment blanc, dans des produits cosmétiques, dans des composants électroniques, etc. La synthèse de dioxyde de titane à partir de ressources minérales est relativement simple à mettre en œuvre ce qui en fait un produit peu cher. De plus, le dioxyde de titane est chimiquement stable et a longtemps été considéré comme peu toxique. Cependant, en 2006, le dioxyde de titane a été classé comme potentiellement cancérigène pour l'homme (classe 2B) par le Centre International de Recherche sur le Cancer, quel que soit sa granulométrie. Cependant, les données toxicologiques actuelles sur le TiO₂ sous sa forme micrométrique ou nanométrique ne permettent pas de conclure de manière catégorique sur son comportement cancérigène pour l'homme.^[16]

Le dioxyde de titane est un composé inorganique de masse molaire 79,88 g mol⁻¹ et de masse volumique comprise entre 3,9 et 4,2 g cm⁻³. Le titane est le neuvième élément le plus abondant de la croûte terrestre mais dans la nature, on le trouve plutôt combiné avec d'autres composés minéraux, comme par exemple l'ilménite de formule FeTiO₃.^[17] Le dioxyde de titane existe sous différentes formes allotropiques dont les trois plus connues sont l'anatase, le rutile et la brookite. Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) de ces trois structures cristallines sont représentés dans la Figure I.1. L'anatase et le rutile possèdent des systèmes cristallins quadratiques tandis que la brookite possède un système cristallin orthorhombique (Figure I.2). Plusieurs groupes se sont intéressés à ces différents polymorphes, dont Zhang et Banfield qui ont montré l'influence sur la taille des cristaux.^[18] L'anatase est la phase la plus stable lorsque la taille des cristaux est inférieure à 11 nm. Une taille entre 11 nm et 35 nm est plus favorable à la structure brookite et au-delà de 35 nm, le rutile est la forme la plus stable. La structure cristalline est également affectée par la méthode de synthèse, et notamment la température à laquelle elle a lieu. De plus, l'anatase se transforme en rutile de manière irréversible à haute température (généralement à partir de 600 °C).^[19] La structure cristalline peut avoir une incidence sur les propriétés du dioxyde de titane. Par exemple, les propriétés diélectriques sont affectées par la transformation de phase. En effet, la constante diélectrique augmente avec l'augmentation du ratio rutile/anatase.^[20] Un autre exemple est l'influence de la structure cristalline sur les propriétés photo-catalytiques du TiO₂ : la forme anatase a une activité photo-catalytique supérieure à la phase rutile.^[21] Cette différence de propriétés est liée à la structure électronique de bandes qui diffère d'une phase à une autre pour le dioxyde de titane. Quelques propriétés physiques et cristallographiques des différentes phases du dioxyde de titane sont regroupées dans le tableau I.1.

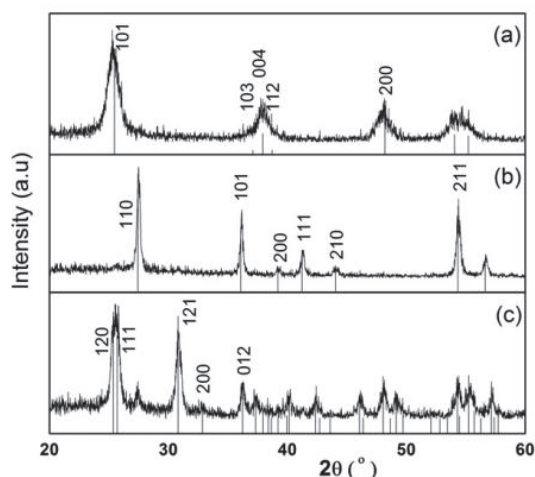


Figure I.1 - Diffractogrammes de TiO₂ sous forme (a) anatase, (b) rutile et (c) brookite (raie Kα du cuivre) [22]

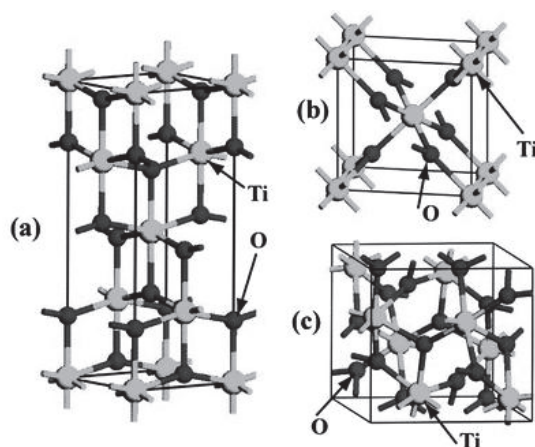


Figure I.2 - Représentations schématiques des mailles cristallines de différents polymorphes du TiO₂ (a) anatase (b) rutile et (c) brookite. Les atomes en gris clair représentent les atomes de titane et ceux en noir représentent les atomes d'oxygène [23]

Tableau I.1 – Propriétés cristallographiques et physiques des différentes phases cristallines du TiO₂ [22]

	Anatase	Rutile	Brookite
Système	Quadratique	Quadratique	Orthorombique
Densité	3,79	4,13	3,99
Energie de la bande interdite (eV)	3,26	3,05	3,14
Constante diélectrique	55	110	78

Industriellement, le dioxyde de titane micrométrique est obtenu principalement par deux procédés : le procédé au sulfate qui conduit à la formation de TiO₂ anatase et le procédé au chlore, qui conduit à la formation de TiO₂ rutile. [24] Pour obtenir des nanoparticules de TiO₂, d'autres procédés sont utilisés comme la synthèse sol-gel entre autres qui sera décrite dans ce chapitre. Il est

cependant difficile d'obtenir une seule phase cristalline lors de la synthèse de nanoparticules de TiO_2 . Par conséquent, les matériaux synthétisés présentent généralement un mélange des phases rutile et anatase.^[25]

Les nanoparticules de TiO_2 trouvent des applications dans de nombreux domaines, comme la photocatalyse^[23,26,27] et l'électrochimie^[28] entre autres. Cependant, la tendance qu'ont les nanoparticules de TiO_2 à s'agglomérer spontanément reste le principal problème pour leur utilisation, puisque la surface spécifique diminue drastiquement. Elles forment alors des agrégats de taille micrométrique difficiles à diviser, comme le montre le cliché de microscopie électronique à balayage de nanoparticules de TiO_2 d'environ 50 nm de diamètre (Figure I.3). De nombreuses études ont été menées pour éviter l'agglomération des nanoparticules de TiO_2 , aussi bien dans les systèmes colloïdaux^[29-31] que dans des systèmes nanocomposites polymères.^[32-34]

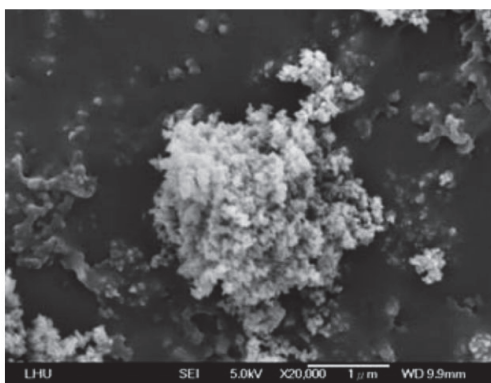


Figure I.3 - Cliché de microscopie électronique à balayage de nanoparticules de TiO_2 fortement agglomérées^[35]

3. Elaboration de nanocomposites polymère/ TiO_2 par l'approche « top-down » en voie fondu

La génération de nanocomposites polymère/ TiO_2 par l'introduction des nanocharges directement dans le polymère est une voie d'élaboration largement utilisée. En voie fondu, elle permet d'élaborer simplement des nanocomposites en évitant l'utilisation de solvant. C'est un avantage d'un point de vue économique et environnemental, d'autant plus dans le cas de l'utilisation de polyoléfines qui nous intéressent dans cette partie et qui sont solubles dans peu de solvants, souvent classés CMR. La dispersion des nanocharges de TiO_2 dans la matrice polymère est étudiée puisqu'elle a une influence directe sur les propriétés du matériau. Mais l'ajout de ces charges peut aussi modifier la cristallinité du polymère ainsi que sa température de dégradation. Acierno *et al.*^[36] ont préparé des microcomposites et des nanocomposites PP/ TiO_2 en voie fondu à l'aide d'une extrudeuse bi-vis. Ils ont utilisé des microparticules de TiO_2 de diamètre inférieur à 44 μm et des

nanoparticules de TiO_2 de 15 nm de diamètre respectivement pour obtenir des composites chargés à 4,5 % volumique (correspondant à environ 19 % massique) de TiO_2 . Les charges ont été introduites directement dans le polypropylène fondu. Les auteurs ont fait varier le profil de température le long de l'extrudeuse entre 160 et 190 °C. Le temps de séjour dans l'extrudeuse a été estimé à 3 minutes. Les matériaux obtenus ont été observés par microscopie électronique (Figure I.4). Les microcharges sont bien dispersées dans le microcomposite PP/ TiO_2 alors que dans le nanocomposite, les nanocharges de TiO_2 forment des agrégats avec un diamètre moyen de 125 nm mais certains agrégats atteignent des tailles de l'ordre de 500 nm.

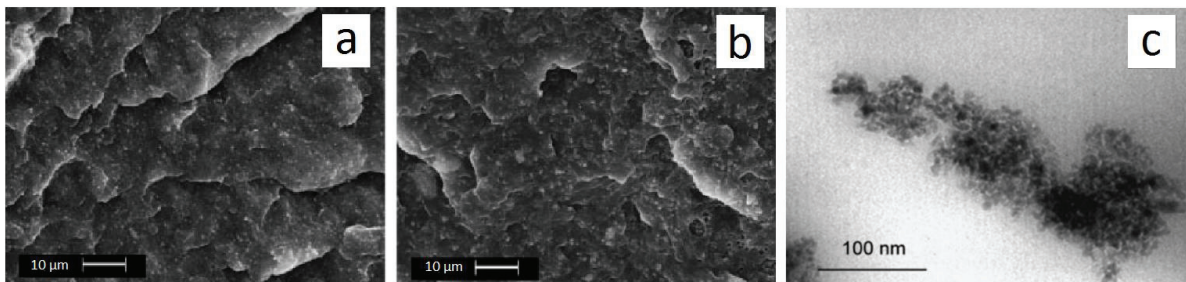


Figure I.4 - Images de microscopie électronique à balayage (a) du microcomposite PP/ TiO_2 (4,5 % vol.) et (b) du nanocomposite PP/ TiO_2 (4,5 % vol.) et (c) image de microscopie électronique en transmission d'un agrégat de nanocharges de TiO_2 dans le nanocomposite PP/ TiO_2 (4,5 % vol.)^[36]

Le but de leur étude a été de montrer l'influence de la taille des charges de TiO_2 sur les propriétés rhéologiques des composites. Tandis que l'ajout de microcharges a une incidence négligeable sur les propriétés viscoélastiques, l'ajout de nanocharges est à l'origine d'une augmentation du module de conservation et du module de perte aux basses fréquences, expliqué par la présence des agrégats qui ont des temps de relaxation plus lents que les chaînes polymères.

Pour éviter l'agglomération des charges dans le nanocomposite, il peut donc être nécessaire d'ajouter un agent dispersant. Les chaînes polymères greffées avec des groupements anhydride maléique sont par exemple utilisées pour améliorer les interactions matrice/charges.^[37-39] Womble *et al.*^[40] ont élaboré des nanocomposites PP/ TiO_2 afin d'étudier l'effet de la taille et de la concentration des charges TiO_2 sur la permittivité diélectrique du matériau. La préparation des nanocomposites a cette fois été faite en milieu solvant dans le toluène à 175 °C. Pour obtenir une bonne dispersion des charges nanométriques dans la matrice polymère, ils ont ajouté comme agent dispersant une certaine quantité de polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA) de sorte que la surface des nanocharges soit totalement entourée de compatibilisant. Ils ont pu observer une dispersion plus homogène grâce à cet ajout par rapport au nanocomposite PP/ TiO_2 élaboré sans agent dispersant. La Figure I.5 montre l'amélioration de la dispersion avec l'ajout de PP-g-MA pour les nanocomposites

PP/TiO₂ à 15 % volumique avec des charges de TiO₂ de 30 nm de diamètre. En effet, sans agent dispersant, le TiO₂ n'est pas dispersé de manière homogène dans le nanocomposite et des zones sans TiO₂ sont observées (entourées dans la Figure I.5).

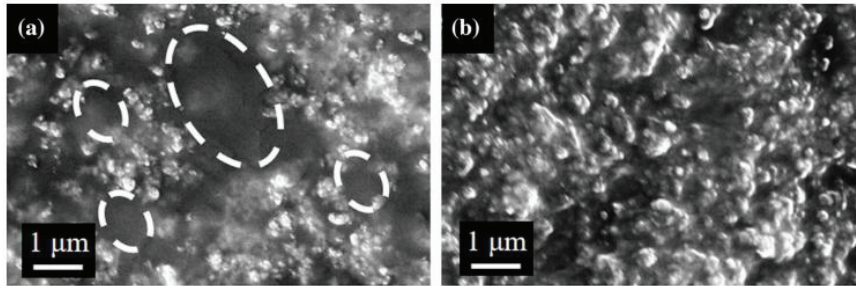


Figure I.5 – Images de microscopie électronique à balayage des nanocomposites PP/TiO₂ 15 % vol. (taille des nanocharges utilisées : 30 nm) (a) sans agent dispersant et (b) avec ajout de PP-g-MA^[40]

Une autre approche couramment employée est la modification de la surface des nanocharges afin de la rendre plus compatible avec la matrice polymère. Plusieurs groupes ont travaillé sur la modification de TiO₂ en surface dans cette optique.^[32,41] En milieu fondu, les travaux de Alvarado *et al.*^[42] sur l'élaboration de nanocomposites polyéthylène basse densité (PEBD)/TiO₂ peuvent être cités. La surface des nanocharges de TiO₂ a été modifiée par un agent de couplage, l'hexadécyltriméthoxysilane (HDTs) afin de la rendre plus hydrophobe. Les nanocharges modifiées ont ensuite été mélangées à la matrice polymère fondu à l'aide d'une extrudeuse baxis pour obtenir un nanocomposite PEBD/TiO₂ chargé à 3 % massique. Les auteurs ont ainsi pu mettre en évidence l'efficacité de la fonctionnalisation de surface qui permet d'obtenir une bonne dispersion des nanocharges en améliorant les interactions entre les charges et la matrice par rapport au nanocomposite préparé avec des charges non modifiées (Figure I.6).

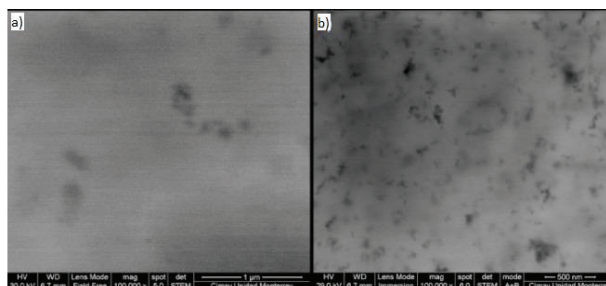


Figure I.6 - Images de microscopie électronique en transmission à balayage des nanocomposites à 3 % massique de TiO₂ (a) PEBD/TiO₂ et (b) PEBD/TiO₂ modifié par HDTs^[42]

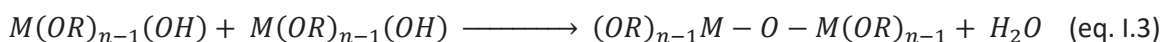
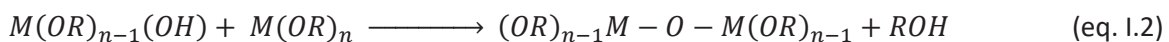
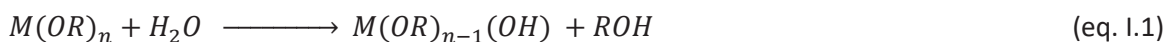
Néanmoins, la modification de surface des charges implique une étape supplémentaire dans la préparation des nanocomposites. Une autre solution pour atteindre une bonne dispersion des

charges en une seule étape consiste à synthétiser les charges *in situ* dans le polymère fondu par le procédé sol-gel hydrolytique.

4. Procédé sol-gel hydrolytique (SGH)

La chimie du sol-gel, qui est un procédé dit « de chimie douce », peut être transposée à la synthèse en polymère fondu. Le procédé sol-gel consiste, à partir d'une solution de précurseur organométallique ou d'alcoxyasilane, à former progressivement un réseau tridimensionnel d'oxyde. La première polymérisation sol-gel a été décrite par Joseph-Jacques Ebelmen, un chimiste français, en 1845.^[43] Il a découvert de manière fortuite que l'hydrolyse lente d'un précurseur silicique menait à la formation d'un solide transparent. Cependant, il faudra attendre près d'un siècle pour que ce procédé soit développé. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de rétroviseurs qui débouche sur un premier brevet en 1939.^[44,45] Le procédé s'est popularisé durant le XX^{ème} siècle, notamment grâce aux travaux de Livage^[46-48], inventeur du terme « chimie douce » et un des principaux contributeurs à cette chimie dès la fin des années 1970, mais également ceux de Roy, qui a synthétisé des solides non-cristallins homogènes^[49], et ceux de Yoldas^[50] et Yamane^[51] qui se sont intéressés à la formation de gels monolithiques.

Les réactions de polymérisation inorganique hydrolytique sont amorcées par l'eau qui induit une première étape d'hydrolyse du précurseur inorganique (équation I.1), puis vient l'étape de condensation, pour laquelle il faut considérer deux mécanismes : l'alcoxolation et l'oxolation (équations I.2 et I.3). L'alcoxolation est une réaction dans laquelle une molécule d'alcool est éliminée alors que la réaction d'oxolation conduit à l'élimination d'une molécule d'eau. Dans les deux cas, le résultat est la formation de ponts « oxo » entre les atomes métalliques M ou silicium.^[52] Des espèces de plus en plus condensées sont ainsi formées, en passant d'une solution colloïdale de particules (à l'origine du terme « sol ») à un gel, c'est-à-dire un réseau continu enfermant la phase liquide. Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel ou point de gel. Nous nous intéresserons seulement dans cette partie bibliographique aux alcoxydes métalliques que l'on notera $M(OR)_n$ (M pour un atome métallique de degré d'oxydation n , par exemple Ti, Zr, Al et R un groupement alkyl).



La distribution des charges au sein du précurseur inorganique régit la thermodynamique des réactions d'hydrolyse-condensation. Plus le précurseur inorganique aura un caractère électrophile et plus il sera réactif. Les métaux de transition tels que le titane ou le zirconium ont un caractère plus électrophile que le silicium et les alcoxydes dérivés de ces métaux réagissent donc plus facilement avec l'eau que les alcoxysilanes. Les températures de réaction de sol-gel hydrolytique sont généralement comprises entre 20 et 100 °C.

D'autres paramètres, comme le pH, la nature du solvant, le rapport $h = [\text{eau}]/[\text{alcoxyde}]$ jouent un rôle important lors des réactions d'hydrolyse-condensation. Généralement, comme l'eau et les alcoxydes métalliques ne sont pas miscibles, un solvant est ajouté pour éviter la séparation de phases durant la première étape d'hydrolyse. L'alcool créé durant les réactions d'hydrolyse ou de condensation peut également aider à homogénéiser la solution. Le pH a également une influence considérable puisqu'il va favoriser une réaction plutôt que l'autre. Un pH acide va catalyser les réactions d'hydrolyse et favoriser la création d'un réseau formant un « gel polymère ». Par contre, un pH basique va plutôt catalyser les réactions de condensation. Cela va favoriser la nucléation et la formation d'une solution colloïdale. Enfin, le ratio h a un rôle prépondérant dans la cinétique de réaction en sol-gel hydrolytique, et également dans la morphologie finale des charges. L'augmentation de ce ratio induit une accélération des réactions d'hydrolyse et permet d'atteindre le point de gel plus rapidement.^[7] Tous ces paramètres doivent être strictement contrôlés pour obtenir une bonne reproductibilité du protocole de synthèse. La complexité de ce procédé provient également de la haute réactivité des précurseurs d'oxydes métalliques avec l'eau et du double rôle de l'eau, comme solvant et comme donneur d'oxygène. De plus, les matériaux ainsi synthétisés sont généralement amorphes avant l'étape de calcination.^[53]

Tryba *et al.*^[54] ont préparé des particules de TiO_2 par la méthode sol-gel en utilisant l'isopropoxyde de titane comme précurseur inorganique et en faisant varier le pH de la solution pour étudier son influence sur l'activité photocatalytique du TiO_2 . Le précurseur de dioxyde de titane a été mélangé à une solution d'éthanol et d'eau. Pour faire varier le pH de la solution (3, 5 et 10), de l'acide acétique ou de l'ammoniaque a été ajouté. La solution a été agitée pendant 24 heures à température ambiante, puis laissée sans agitation pendant 1 jour pour l'étape de vieillissement. Après une étape de séchage à 100 °C pendant à nouveau 24 heures, le solide obtenu a été broyé sous forme de poudre. Les auteurs ont observé qu'un pH acide permet d'obtenir des nanocristaux de TiO_2 sous forme anatase alors qu'un pH basique conduit à la formation de particules amorphes qui possèdent une plus grande surface spécifique (Figure I.7). Ensuite, les matériaux obtenus ont été calcinés à 400 °C pendant 1 heure. L'échantillon synthétisé à un pH = 10 en présence d'ammoniaque

montre une meilleure activité photocatalytique par rapport aux particules synthétisées à plus faibles pH.

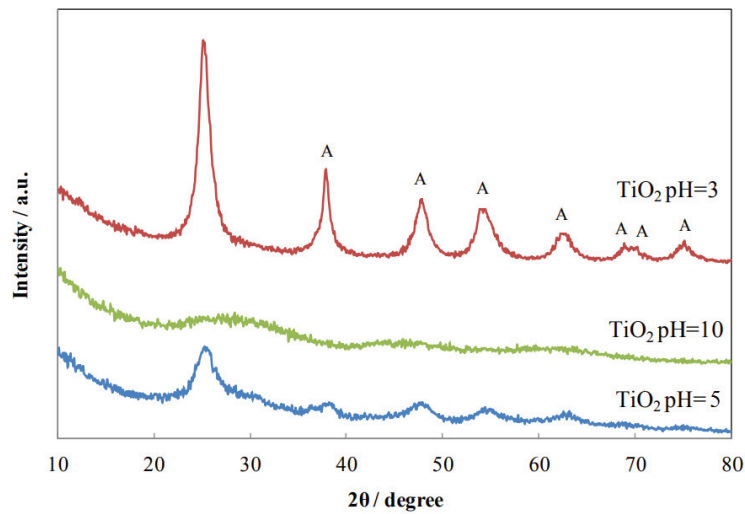


Figure 1.7 - Diffractogrammes des particules de TiO₂ synthétisées par voie sol-gel à partir d'isopropoxyde de titane à différents pH (pH = 5 ; pH = 3 avec ajout d'acide acétique ; pH = 10 avec ajout d'ammoniaque)^[54]

Su et al.^[55] ont également étudié les conditions de synthèse de dioxyde de titane par voie sol-gel hydrolytique sur les caractéristiques finales du matériau, notamment la surface spécifique et l'activité photo-catalytique. Le dioxyde de titane a été synthétisé en utilisant comme précurseur inorganique le n-butoxyde de titane dans l'isopropanol. L'acétylacétone a été ajoutée à la solution afin de modérer la cinétique de réaction. Le mélange d'eau et d'isopropanol utilisé pour l'hydrolyse du précurseur inorganique a été ensuite ajouté peu à peu sous agitation, formant un précipité blanc d'oxohydroxyde de titane. Après l'élimination de l'alcool, l'ajout d'acide nitrique a permis d'obtenir une dispersion stable des particules. La suspension a ensuite été chauffée sous reflux pendant 8 heures à 85 °C afin d'obtenir un « sol », dont le pH est de 2,5. A cette étape, les auteurs soulignent que le pH a une influence considérable sur la taille des particules. Le « gel » a été obtenu après séchage à 100 °C pendant 3 heures puis enfin les matériaux ont été calcinés sous vide à différentes températures (entre 400 °C et 700 °C). Avant l'étape de calcination, les particules de TiO₂ sont très peu cristallines, avec toutefois la présence d'une faible proportion de phase cristalline anatase (Figure 1.8). Une température de calcination de 400 °C permet d'obtenir une phase cristalline anatase plus importante mais les signaux présents sur le spectre DRX sont toujours faibles. A partir d'une température de calcination de 500 °C, les particules de TiO₂ possèdent les phases anatase et rutile avec des signaux de DRX bien définis.

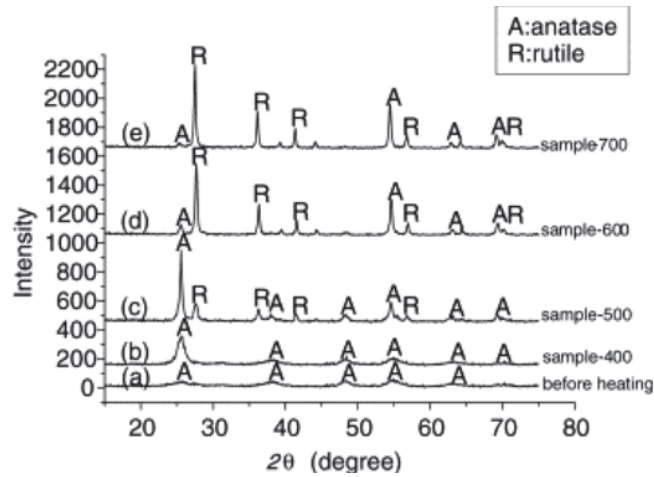


Figure I.8 - Diffractogrammes des particules de TiO_2 obtenues par voie sol-gel hydrolytique (a) avant calcination et après calcination à (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C et (e) 700 °C.^[55]

La température de calcination a également une influence sur la taille des particules de TiO_2 obtenues, et par conséquent sur la surface spécifique et les propriétés photo-catalytiques. La Figure I.9 montre la variation de la taille des particules en fonction de la température de calcination.

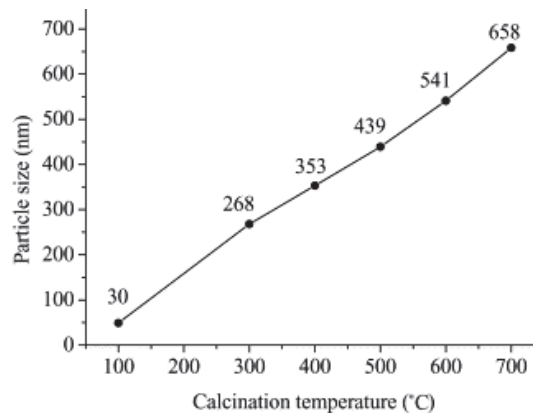


Figure I.9 – Influence de la température de calcination sur la taille des particules de TiO_2 ^[55]

En ce qui concerne les propriétés photo-catalytiques, elles dépendent à la fois de la taille des particules mais également de leur cristallinité. Sur la Figure I.10, on voit que l'échantillon possédant les meilleures propriétés photo-catalytiques est celui qui a été calciné à 500 °C. En effet, cet échantillon est cristallin et présente une grande surface spécifique.

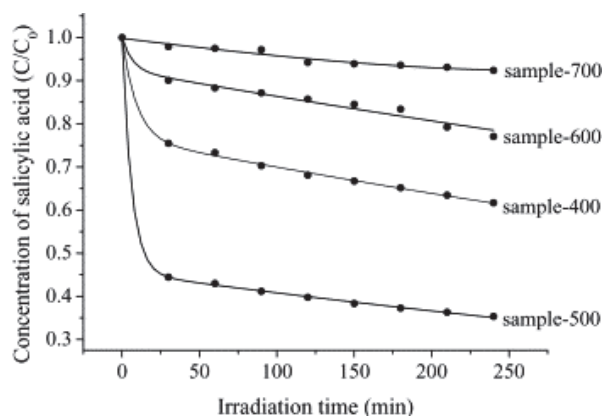


Figure 1.10 – Influence de la température de calcination sur les propriétés photo-catalytiques du TiO₂ pour la photo-décomposition de l'acide salicylique^[55]

Les conditions de synthèse du TiO₂ par voie sol-gel hydrolytique doivent être contrôlées pour obtenir les propriétés désirées. Cependant, il est difficile d'obtenir des particules sous forme cristalline sans étape de calcination.

5. Etat de l'art sur l'élaboration de nanocomposites par génération *in situ* des charges TiO₂ dans un milieu fondu

Le procédé sol-gel a été employé pour élaborer des nanocomposites polymères la première fois en 1980.^[56] Cependant, les premières synthèses sol-gel *in situ* se faisaient uniquement en voie solvant. En 2003, Wu et Liao^[57] ont été les premiers à utiliser cette chimie en milieu polymère fondu. Ils ont modifié un élastomère polyéthylène-octène (POE) en synthétisant *in situ* dans le polymère fondu des charges de silice au moyen d'un mélangeur interne. Ils ont ensuite transposé cette voie d'élaboration à d'autres couples polymère/charges. Ils ont par exemple synthétisé des nanocomposites biodégradables polylactide PLA/TiO₂ et PLA greffé acide acrylique PLA-g-AA/TiO₂ comprenant entre 3 et 15 % massique de TiO₂.^[58] Pour cela, le précurseur tétraisopropoxyde de titane (Ti(OⁱPr)₄) a été dans un premier temps mis en solution avec de l'eau, de l'acide acétique et du chlorure d'hydrogène utilisé comme catalyseur dans l'isopropanol. La solution a été agitée pendant 30 minutes à température ambiante pour permettre une pré-hydrolyse du précurseur de dioxyde de titane. Cette solution a ensuite été incorporée dans le polymère fondu à 190 °C pour une durée de mélange de 20 minutes. Puis les échantillons ont été séchés sous vide dans une étuve à 105 °C pendant 3 jours pour éliminer les solvants résiduels. Une analyse des nanocomposites à 10 % massique de TiO₂ en diffraction des rayons X (DRX) a permis de mettre en évidence la présence d'une phase cristalline anatase ou rutile (signaux à 26,2 et 29,2 °) (Figure I.11). Cette méthode permet

donc de synthétiser des oxydes métalliques sous forme cristalline directement dans le polymère fondu en procédant d’abord à une étape de pré-hydrolyse. Cependant, cette synthèse implique des temps de réaction longs.

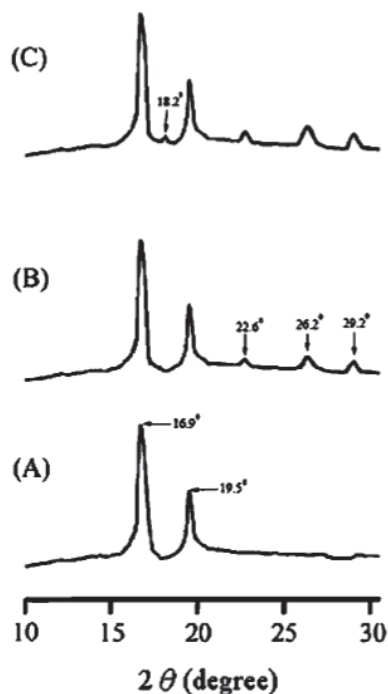


Figure I.11 - Diffractogrammes (A) du PLA seul, (B) du nanocompoite PLA/TiO₂ et (C) du nanocomposite PLA-g-AA/TiO₂ [58]

Au sein de notre laboratoire, l’élaboration de nanocomposites par génération *in situ* de charges TiO₂ a également été développée. Bahloul et al.^[8] ont travaillé sur la synthèse de nanocomposites PP/TiO₂ par extrusion réactive. La cinétique des réactions d’hydrolyse-condensation du n-butoxyde de titane (Ti(OBu)₄) utilisé comme précurseur de dioxyde de titane a d’abord été étudiée en milieu modèle, dans le 2,6,10,15,19,23-hexaméthyltétracosane, dénommé squalane. Ce solvant a été choisi pour sa structure chimique proche de celle du polypropylène. Les réactions d’hydrolyse sont amorcées par l’eau présente dans l’atmosphère. L’objectif a été de déterminer si avec des conditions proches de celles en extrusion réactive, c’est-à-dire pour un temps de réaction court et des températures comprises entre 180 et 250 °C, les réactions d’hydrolyse-condensation pouvaient avoir lieu et avec quelle conversion. Pour cela, les cinétiques de réaction ont été déterminées *in situ*, par spectroscopie infra-rouge, en mesurant l’intensité du pic Ti-O-C correspondant au précurseur inorganique résiduel. Plusieurs températures de réaction ont été expérimentées et comme le montre la Figure I.12, un taux de conversion supérieur à 50 % a été atteint en 5 minutes pour l’essai à 200 °C. Cette étude a permis de conclure que la synthèse de TiO₂

par voie sol-gel doit pouvoir avoir lieu directement dans une extrudeuse, sans étape de pré-hydrolyse.

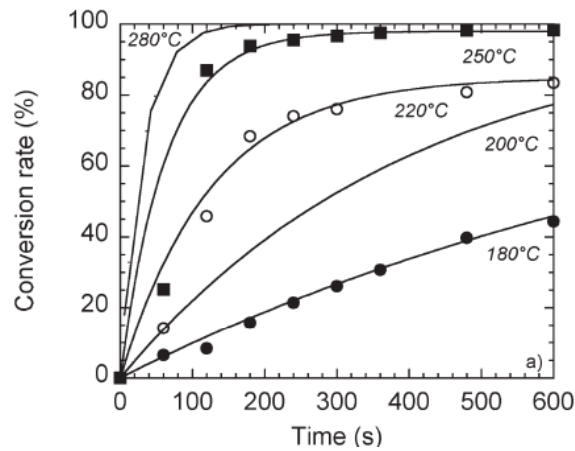


Figure I.12 - Etude de la conversion du $Ti(OBu)_4$ dans le squalane à différentes températures en fonction du temps de réaction^[59]

Les synthèses dans le polymère fondu ont ensuite été effectuées à 200 °C pour obtenir des nanocomposites PP/ TiO_2 avec au maximum 9 % massique de charges. Trois différentes méthodes de synthèse par extrusion réactive ont été développées (Figure I.13).

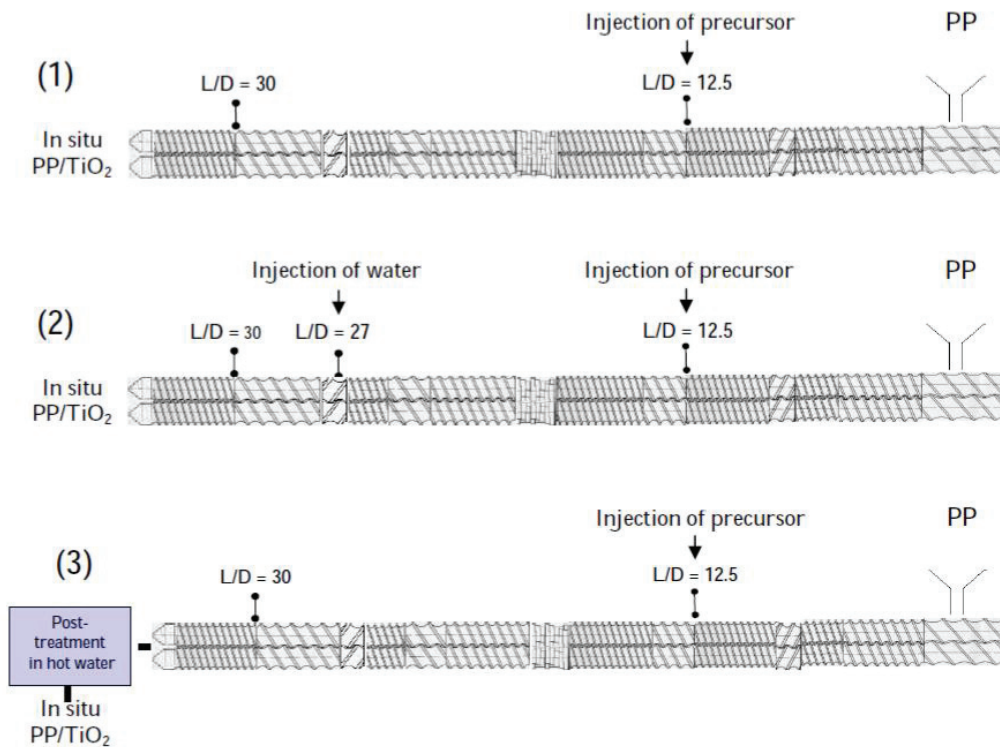


Figure I.13 - Différentes méthodes de synthèse de nanocomposites PP/ TiO_2 par extrusion réactive (1) sans ajout d'eau, (2) avec ajout d'eau (5 mL min^{-1}) et (3) post-traitement par immersion dans l'eau à 80 °C pendant 72 heures^[52]

Dans la méthode 1, le précurseur de dioxyde de titane a été incorporé dans l'extrudeuse et l'eau permettant son hydrolyse provient uniquement de l'humidité ambiante. Le nanocomposite obtenu par cette première méthode a un taux de conversion de 65 % molaire, déterminé par l'estimation de la quantité de sous-produits de la réaction d'hydrolyse (le butanol) par analyses couplées de chromatographie gazeuse et spectroscopie de masse. Sur le cliché de microscopie électronique en transmission de cet échantillon (Figure I.14(a)), on peut voir une dispersion de charges avec des tailles inférieures à 10 nm. Dans la méthode 2, le précurseur de dioxyde de titane a été incorporé dans l'extrudeuse au même niveau que pour la méthode 1, mais cette fois l'hydrolyse n'a pas seulement eu lieu sous l'action de l'humidité ambiante, mais aussi par injection d'eau directement dans l'extrudeuse. L'ajout d'eau permet d'augmenter la conversion jusqu'à 97 % molaire mais une agrégation des domaines inorganiques est observée. Le diamètre moyen des agrégats pour l'échantillon synthétisé par cette deuxième méthode est d'environ 200 nm (Figure I.14(b)). Cette agrégation est due à une séparation de phase plus prononcée que dans le cas précédent et liée à un taux de conversion plus élevé. Enfin, une troisième méthode consiste à effectuer un post-traitement dans l'eau des échantillons synthétisés à partir de la méthode 1, c'est-à-dire sans ajout d'eau dans l'extrudeuse. A la sortie de la filière, les échantillons ont été immergés dans un bain d'eau à 80 °C pendant 72 heures, l'hypothèse étant que l'eau diffuse dans le matériau. Cela a permis d'avoir une conversion supérieure à 90 % molaire sans provoquer l'agglomération des charges (Figure I.14(c)). Dans les trois cas, les résultats de spectroscopie DRX ont révélé l'absence de structure cristalline du TiO_2 synthétisé.^[60]

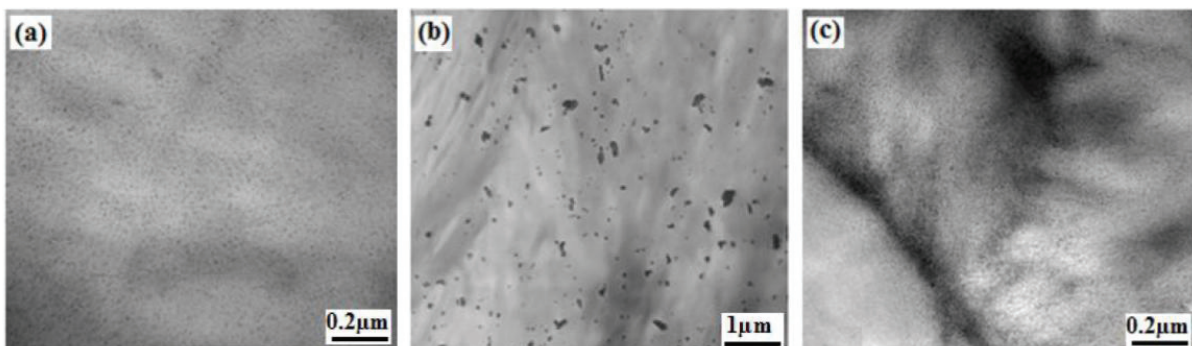


Figure I.14 - Images de microscopie électronique en transmission des nanocomposites PP/ TiO_2 à 9 % massique synthétisés par extrusion réactive (a) selon la méthode 1, sans ajout d'eau, (b) selon la méthode 2, avec ajout d'eau dans l'extrudeuse et (c) selon la méthode 3, avec un post-traitement par immersion dans l'eau^[52]

Une autre équipe s'est intéressée plus récemment à l'élaboration de composites PP/ TiO_2 par réactions d'hydrolyse-condensation du n-butoxyde de titane dans le polymère fondu.^[9] Les nanocomposites chargés de 1 à 5 % massique de TiO_2 ont été préparés dans une extrudeuse bi-vis

servant de réacteur pour la synthèse *in situ* des charges. La température de réaction variait le long de l'extrudeuse de 170 °C à 180 °C. Les granulés obtenus ont ensuite été séchés sous vide pendant 2 heures à 90 °C. Les charges de TiO₂ sont relativement bien dispersées dans la matrice polypropylène, surtout pour le nanocomposite le moins concentré en TiO₂ avec des tailles de charges comprises entre 2 et 60 nm (Figure I.15(a)). Pour les concentrations en TiO₂ plus importantes (2 et 5 % massique), les charges formées ont des tailles moyennes d'environ 80 nm et 60 nm respectivement (Figure I.15(b) et (c)). Un des objectifs de ces travaux est d'étudier l'influence de la présence des charges sur les cinétiques de dégradation du polypropylène. Tous les nanocomposites présentent une augmentation de la stabilité thermique de la matrice polypropylène, avec une dégradation initiale à des températures plus hautes que pour le polypropylène seul. Des analyses DRX ont également été effectuées sur les nanocomposites. Comme dans l'étude de Bahloul *et al.*^[60] citée précédemment, les charges de TiO₂ ne présentent pas de structure cristalline.

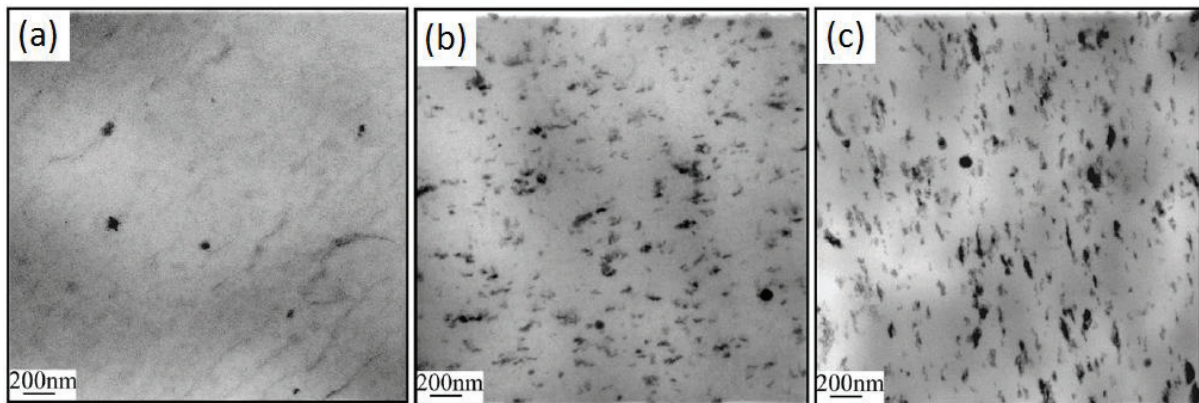


Figure I.15 - Images de microscopie électronique en transmission des nanocomposites PP/TiO₂ synthétisés *in situ* par réactions d'hydrolyse-condensation du Ti(OBu)₄ (a) à 1 % massique, (b) à 2 % massique et (c) à 5 % massique^[9]

La chimie sol-gel permet donc de synthétiser dans un polymère fondu du dioxyde de titane par extrusion réactive. Néanmoins, il est nécessaire d'effectuer un post-traitement pour atteindre des conversions satisfaisantes ou d'ajouter de l'eau dans l'extrudeuse ce qui engendre une séparation de phase et *in fine* l'agrégation des charges. De plus, les charges obtenues dans ces conditions expérimentales (temps de réaction de l'ordre de quelques minutes, températures inférieures à 250 °C) ne sont pas cristallines. L'émergence du procédé sol-gel non-hydrolytique depuis ces trente dernières années a montré qu'il pouvait permettre comme nous le verrons en détails dans la partie ci-dessous de favoriser la formation d'espèces cristallines dans des conditions « plus douces » et également de moduler le facteur de forme. La partie suivante a pour but de présenter cette chimie et de dresser un état de l'art sur la synthèse de TiO₂ par cette voie afin

d'évaluer quels sont les réactifs et les conditions de synthèse compatibles avec la synthèse *in situ* en milieu polymère fondu.

III. Le procédé sol-gel non-hydrolytique (SGNH) pour la synthèse de particules d'oxydes métalliques

1. Historique du procédé SGNH

Une des premières publications dans le domaine de la chimie du sol-gel non-hydrolytique a été celle de Dearing et Reid^[61] en 1928 qui portait sur l'étude de la réaction entre un alcool et le tétrachlorure de silicium. Ces deux réactifs forment un ester de l'acide orthosilicique à température ambiante pour finalement obtenir un gel de silice après réaction de l'ester synthétisé avec l'acide acétique. Au milieu du XX^{ème} siècle, d'autres groupes ont exploré cette voie de synthèse, comme Zappel *et al.*^[62] qui ont étudié la réaction entre le tétrachlorure de silicium et le benzaldéhyde ou encore Rochow et Gingold^[63] qui ont synthétisé des dérivés siloxanes à partir de la conversion de chlorosilanes dans le DMF, qui jouait le rôle de donneur d'oxygène. Ces recherches ont initialement généré un faible intérêt dans la communauté scientifique et ce n'est qu'au début des années 1990 que le procédé sol-gel non-hydrolytique a été reconnu comme étant une voie prometteuse et intéressante pour la synthèse de structures inorganiques.^[11] Depuis, bien qu'il ne suscite pas autant d'intérêt que le procédé sol-gel hydrolytique comme le montre l'histogramme de la Figure I.16, de nombreuses recherches ont été menées pour la synthèse de silice et d'oxyde métallique. Un groupe très actif et pionnier dans le domaine de la chimie sol-gel non-hydrolytique a été l'équipe menée par Corriu et Vioux à Montpellier. En 1992, ils ont publié leurs travaux sur la synthèse de silice et de différents gels d'oxydes métalliques, dont l'alumine, le dioxyde de titane ou contenant plusieurs oxydes métalliques.^[12,64,65] Dans le même temps, l'équipe d'Inoue au Japon a publié ses recherches sur la préparation d'oxyde sous forme de poudre à partir d'alcoxydes métalliques et d'alcools. Ils ont travaillé entre autres sur la synthèse de zircone^[66], d'alumine modifiée par de la silice^[67] et sur les réactions non-hydrolytiques de différents précurseurs de dioxyde de titane, comme l'isopropoxyde de titane et l'acétylacétonate de titane dans des milieux organiques.^[68]

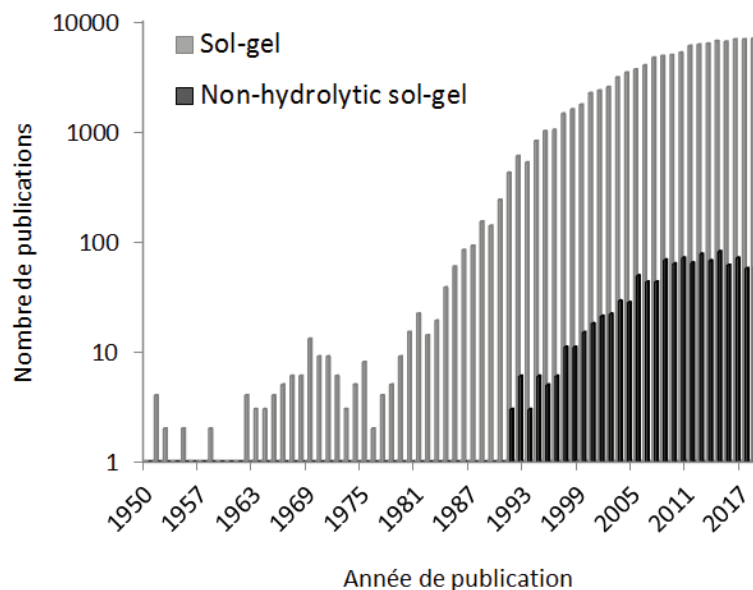


Figure 1.16 - Nombre de publications contenant les termes "sol-gel" ou "non-hydrolytic sol-gel" par année selon la base de données Web of Science

2. Principe du procédé sol-gel non-hydrolytique

Dans le procédé sol-gel hydrolytique, l'oxygène indispensable à la formation de composés oxydés est fourni par l'eau. Dans le procédé non-hydrolytique, donc en absence d'eau, un autre donneur d'oxygène est nécessaire. Il peut provenir du solvant (éther, alcool, cétone...) ou du constituant organique du précurseur inorganique (alcoxyde ou acétylacétonate).^[53] Les donneurs d'oxygène vont induire une chimie très différente de celle du sol-gel hydrolytique, qui sera basée sur la réactivité de la liaison carbone-oxygène.^[69] Des énergies d'activation plus importantes sont nécessaires, ce qui va avoir pour conséquences un ralentissement de la cinétique de réaction mais également une cristallisation contrôlée de l'objet formé. De plus, la morphologie de l'oxyde métallique synthétisé va fortement dépendre des différents paramètres de synthèse comme les précurseurs, le solvant, etc.

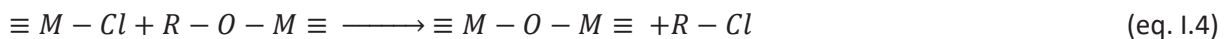
De nombreux mécanismes ont été développés pour la synthèse d'oxydes par voie non-hydrolytique en milieu solvant. Ces procédés non-hydrolytiques peuvent être classés suivant la nature du précurseur métallique (halogénure, alcoxyde, etc.), suivant la nature du donneur d'oxygène (alcoxyde, alcool, éther, etc.) ou suivant la nature du sous-produit majoritaire (halogénure

d'alkyle, éther, ester, etc.).^[70] C'est souvent cette dernière classification qui est utilisée, puisque le sous-produit de réaction donne des informations sur le mécanisme de réaction.

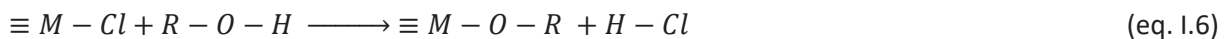
Dans cette partie, nous allons présenter quelques-uns des principaux mécanismes rencontrés en chimie sol-gel non-hydrolytique.

- **Réaction SGNH avec élimination d'un halogénure d'alkyle**

La réaction SGNH avec élimination d'halogénure d'alkyle est devenue une des voies non-hydrolytiques les plus utilisées grâce à la large disponibilité des halogénures métalliques, ainsi que leur faible coût.^[69] Il s'agit d'une réaction de condensation entre un halogénure métallique et un alcoxyde métallique (équation I.4). La formation de ponts M-O-M s'accompagne de la perte d'un halogénure d'alkyle.



L'alcoxyde métallique peut également être formé *in situ* par une réaction d'alcoxylation de l'halogénure métallique à partir d'un éther ou d'un alcool (équations I.5 et I.6), ce qui est avantageux si l'alcoxyde correspondant est cher ou n'est pas disponible commercialement.^[70]

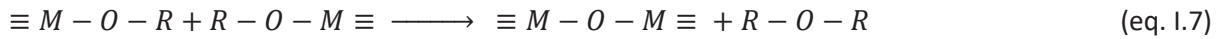


L'énergie d'activation nécessaire à cette réaction est plus importante que pour le procédé hydrolytique. Pour les métaux et les métaux de transition, la réaction a lieu autour de 100 °C en utilisant des groupements R primaires ou secondaires. Un acide de Lewis, comme FeCl₃ ou AlCl₃ peut être utilisé pour catalyser la condensation, et est même nécessaire dans le cas de la formation de silice.^[70]

Cette voie de synthèse permet d'avoir un excellent contrôle sur la stœchiométrie et l'homogénéité lors de la synthèse d'oxydes mixtes, comme cela a été montré pour les systèmes d'oxydes binaires Si-Ti^[71,72] et Ti-Al^[73] entre autres.

- **Réaction SGNH avec élimination d'un éther**

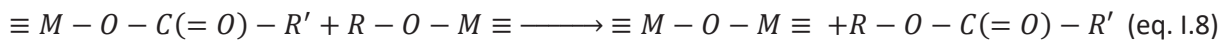
Lors du procédé avec élimination d'éther, la réaction entre deux alcoxydes métalliques est à l'origine de la formation des liaisons M-O-M (équation 1.7) avec comme intermédiaires des oxoalcoxydes métalliques.



Cette réaction a été essentiellement employée pour la synthèse d'oxyde de molybdène, d'oxyde de rhénium et dans une moindre mesure d'oxyde de tungstène.^[70,74] Une température élevée (à partir de 325 °C^[69]) est requise pour cette synthèse et cette réaction pourrait s'apparenter plus à une décomposition thermique plutôt qu'à un véritable procédé sol-gel.

- **Réaction SGNH avec élimination d'un ester**

La réaction directe d'un carboxylate métallique avec un alcoxyde métallique conduit à la formation d'oxyde par élimination d'un ester (équation 1.8).



Par rapport aux réactions avec élimination d'éther, la réaction avec élimination d'ester est plus versatile et permet de synthétiser un nombre important d'oxydes métalliques, tels que le dioxyde de titane TiO₂^[75,76], l'oxyde de zinc ZnO^[77] et l'oxyde de cuivre CuO^[78].

- **Réaction SGNH par voie alcool benzylique**

Ce mécanisme implique la réaction de l'alcool benzylique avec un chlorure, un alcoxyde ou encore un acétylacétonate métallique. Généralement, la réaction se fait à une température comprise entre 180 et 230 °C et il est possible d'obtenir des nanoparticules cristallines avec un bon rendement.^[4]

Il existe d'autres mécanismes, dont la réaction avec une élimination d'alcool induite par la formation de liaisons C-C, la décomposition thermique, la condensation d'aldol faisant intervenir des cétones ou des aldéhydes comme donneur d'oxygène...^[69,70,79]

Par rapport aux réactions sol-gel hydrolytique, le procédé SGNH implique généralement des temps de réaction plus longs de l'ordre de plusieurs heures voire jours. Des recherches sont menées afin de diminuer le temps de réaction sous l'action de micro-ondes par exemple.^[13,70,80,81] L'utilisation des micro-ondes permet de contrôler plus précisément les températures de réaction ce qui implique un meilleur rendement et des matériaux plus purs. Bilecka et al.^[81] ont utilisé cette technique pour synthétiser différents oxydes métalliques cristallins, tels que CoO, ZnO, Fe₃O₄. Le protocole était le suivant : le précurseur d'oxyde métallique a été dans un premier temps dispersé dans l'alcool benzylique, puis le mélange a été chauffé par microondes. Un premier palier à 60 °C a permis de dissoudre complètement le précurseur. Puis la température a été amenée à 200 °C et la nucléation ainsi que la croissance des particules ont eu lieu. En comparaison avec les synthèses correspondantes en autoclave, les synthèses sous action des micro-ondes se sont avérées plus rapides. En effet, à partir de 30 secondes de réaction, le groupe de recherche observait déjà les pics de diffraction des rayons X caractéristiques de l'oxyde de cobalt. L'utilisation des micro-ondes a donc un grand potentiel dans la synthèse d'oxydes métalliques par voie SGNH.

3. Synthèse de TiO₂ par voie sol-gel non-hydrolytique

Notre premier objectif étant de synthétiser des particules de dioxyde de titane dans une matrice fondue par extrusion réactive, il est nécessaire de dresser l'état de l'art sur les synthèses de TiO₂ par voie sol-gel non-hydrolytique pour sélectionner les réactifs et les paramètres qui seront compatibles avec le procédé d'extrusion réactive. Les cinétiques de réaction doivent être compatibles avec la température de mise en oeuvre du polypropylène et du polystyrène (180 °C-240 °C). De plus, comme il a été vu dans la partie précédente, le temps de séjour de la matière dans une extrudeuse est de quelques minutes. La réactivité du précurseur de dioxyde de titane avec le donneur d'oxygène doit être suffisante pour obtenir un degré de condensation élevé après un temps de réaction court.

Dans la littérature, de nombreuses réactions SGNH ont été décrites avec les conditions de réaction suivantes : une température de réaction de 110 °C et un temps de réaction de plusieurs

heures, voire jours. Cependant, dans certaines publications, l'augmentation de la température de réaction permet d'obtenir des particules de TiO_2 plus rapidement.^[26,28,82,83]

Un des précurseurs les plus utilisés pour la synthèse de dioxyde de titane par sol-gel non-hydrolytique est le tétrachlorure de titane (TiCl_4). Plusieurs groupes ont décrit la réaction du tétrachlorure de titane avec l'isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$), qui entraîne l'élimination d'un halogénure d'alkyle, le chlorure d'isopropyle, selon l'équation I.4. Vioux *et al.* a été un des premiers groupes à détailler cette réaction en 1996.^[75] Lors de l'ajout de l'alcoxyde métallique au TiCl_4 à 0 °C dans un tube Schlenk sous argon, il est observé une réaction exothermique, qui donne lieu à la formation d'un précipité. Le tube a ensuite été placé sous vide puis chauffé à 110 °C pendant 7 jours. La phase solide a été séparée de la phase liquide par filtration, lavée plusieurs fois au dichlorométhane puis séchée sous vide. Un rendement de 90 % a été obtenu pour cette réaction mais les particules deviennent cristallines, sous forme anatase, seulement après calcination (500 °C pendant 5h).

En 1999, Trentler et ses co-auteurs^[82] ont été les premiers à décrire la synthèse de nanoparticules de TiO_2 sous forme anatase par voie sol-gel non-hydrolytique. Les réactifs sont les mêmes que précédemment, mais les conditions de réaction diffèrent : Le chlorure de titane et l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) ont été mélangés dans de l'heptadécane. La solution a été chauffée à 300 °C et l'isopropoxyde de titane ajouté rapidement à cette température, bien que le point éclair du tétrachlorure de titane soit de -18 °C et celui de l'isopropoxyde de titane soit de 46 °C. La réaction, complète après 5 minutes, a induit la formation d'un précipité blanc qui a été récupéré par centrifugation. Le rendement est faible (environ 50 %) mais les auteurs expliquent dans la publication qu'une partie du produit est restée dispersée dans la solution. Les analyses de diffraction de rayons X (DRX) et de microscopie électronique en transmission (MET) montrent que la poudre obtenue est du TiO_2 sous forme anatase avec des tailles de domaines cristallins d'environ 10 nm. L'augmentation de la température de réaction de 110 °C à 300 °C permet donc d'obtenir des nanoparticules anatase en un temps beaucoup plus court, compatible avec notre objectif de synthèse dans une extrudeuse.

D'autres travaux concernant ces deux réactifs ont été publiés par Jun *et al.* en 2003.^[83] L'originalité de leur réaction est l'ajout d'un agent de surface qui va induire une orientation des particules anatase lors de leur croissance. Ils ont sélectionné l'acide laurique comme agent de surface sélectif et le TOPO comme agent de surface non-sélectif. La synthèse a été réalisée dans l'éther dioctylique contenant les deux agents de surface. La solution a été chauffée à 300 °C puis les deux précurseurs ont été ajoutés. Après 10 à 20 minutes, la réaction a été arrêtée par ajout de toluène. La

poudre blanche obtenue après précipitation et centrifugation a ensuite été analysée par DRX et MET. Les particules de TiO_2 synthétisées étaient sous forme anatase. La Figure I.17 présente l'évolution de la morphologie des particules pour différents ratios [acide laurique]/[TOPO]. Les auteurs ont constaté d'après ces clichés que plus la solution était concentrée en acide, plus les particules obtenues avaient des facteurs de forme importants.

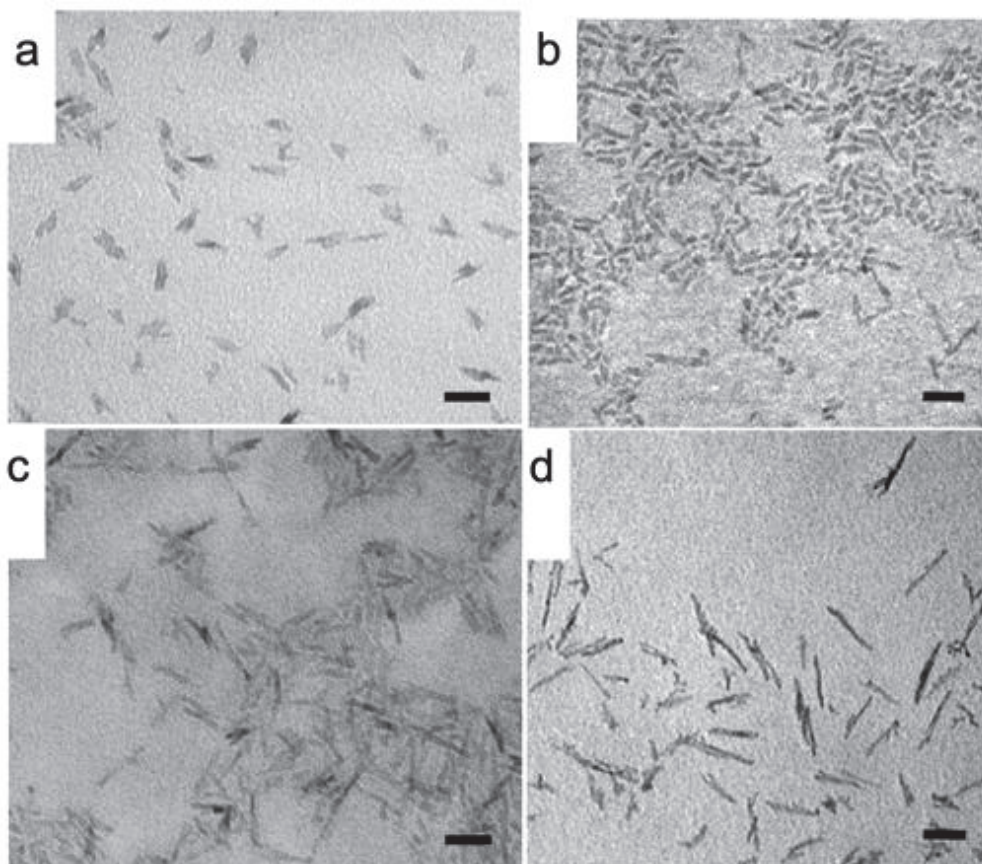


Figure I.17 - Evolution de la morphologie des particules de TiO_2 anatase synthétisée à 300 °C dans de l'éther dioctylique à partir de TiCl_4 et $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ avec des agents de surface pour différents ratios [acide laurique]/[TOPO] (a) 0,11 (b) 0,24 (c) 0,63 (d) 3,5 (barre d'échelle = 25 nm)^[83]

L'alcool benzylique est un autre donneur d'oxygène fréquemment utilisé avec le tétrachlorure de titane. Il a comme avantage de pouvoir également jouer le rôle de solvant. Stoyanova *et al.*^[84] ont synthétisé des nanoparticules de TiO_2 sous forme anatase à partir de ces deux réactifs à des températures basses, c'est-à-dire en dessous de 100 °C et avec des temps de réaction de plusieurs jours. Liu *et al.*^[26] ont utilisé les mêmes réactifs mais à des températures comprises entre 140 °C et 220 °C. L'alcool benzylique a été ajouté à une solution de TiCl_4 dilué dans le xylol à température ambiante. La réaction a ensuite été menée pendant 24 h à différentes températures (140, 160, 180, 200 et 220 °C). A 140 °C, il y a formation de particules de TiO_2 sous forme anatase. A

des températures plus élevées, de nouveaux pics assignés à la phase rutile apparaissent sur les spectres DRX (Figure I.18).

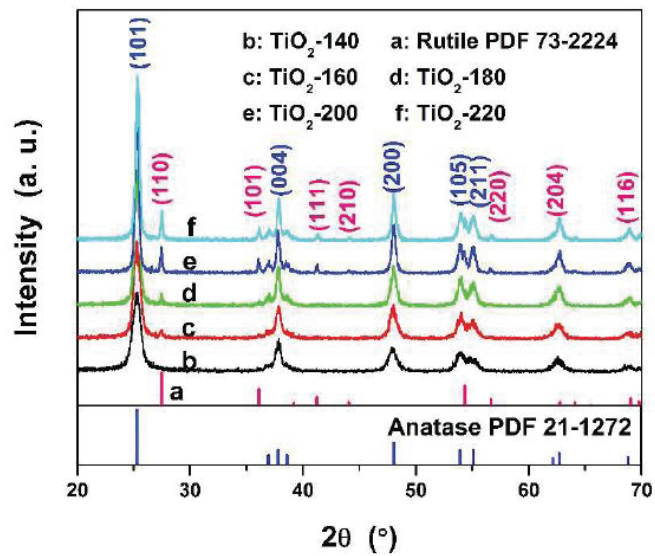


Figure I.18 - Diffractogrammes des poudres TiO₂ préparées par la réaction SGNH entre le TiCl₄ et l'alcool benzylique à différentes températures et pics assignés aux phases anatase et rutile^[26]

Enfin, toujours à base de tétrachlorure de titane, l'équipe de Morselli^[85] a présenté une nouvelle stratégie d'élaboration de nanocomposites poly(méthyl méthacrylate)(PMMA)/TiO₂ par la synthèse *in situ* des charges dans une solution de polymère. Ils ont également utilisé l'alcool benzylique comme donneur d'oxygène et comme solvant. Le PMMA a été dissous dans l'alcool benzylique à 70 °C, puis le précurseur TiCl₄ a été ajouté au polymère dissous. Après 15 minutes d'agitation vigoureuse, la solution a été placée à 70 ou à 100 °C pendant 24 h. Après la réaction, la suspension a été précipitée dans du méthanol. Le composite a ensuite été séché à température ambiante pendant 12 h puis à 85 °C pendant 5 h et enfin sous vide à 170 °C pendant 3 h. Les nanocomposites chargés à 5 ou 10 % massique de dioxyde de titane ont ensuite été caractérisés par analyse thermogravimétrique. Le rendement massique calculé à partir de la quantité de charges récupérées par rapport à la quantité attendue était assez faible (45 % pour le nanocomposite synthétisé à 100 °C avec 10 % massique de charges) dû soit à une conversion incomplète du TiCl₄ en TiO₂ soit à une perte partielle des particules lors de la précipitation. Néanmoins, les observations en microscopie électronique à balayage ont montré la présence de nanoparticules sphériques de TiO₂ de diamètres inférieurs à 100 nm bien dispersées dans la matrice PMMA (Figure I.19). Aucune information sur la cristallinité des particules n'est donnée dans la publication.

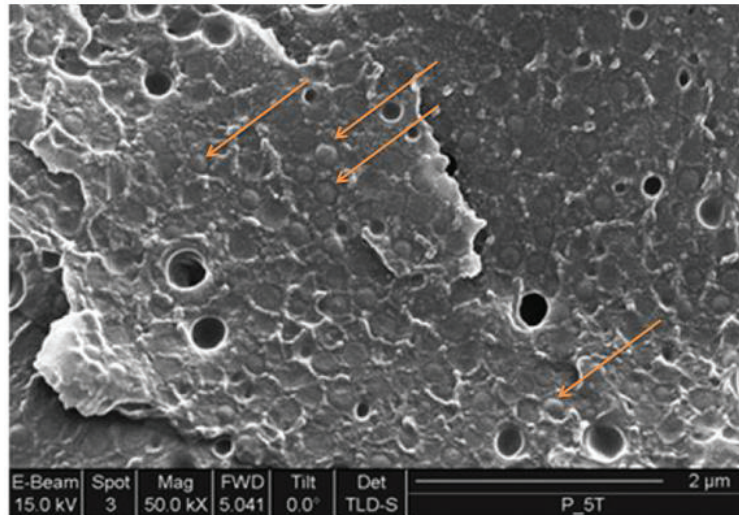


Figure I.19 - Image de microscopie électronique à balayage du composite PMMA/TiO₂ à 5 % massique synthétisé par le procédé SGNH à 70 °C^[85]

L'isopropoxyde de titane (Ti(OⁱPr)₄) a également été largement utilisé comme précurseur de dioxyde de titane avec différents donneurs d'oxygène (acides carboxyliques, cétones, aldéhydes...)^[75,76,86,87,27,28]. Le groupe de Joo a synthétisé des nanoparticules de TiO₂ sous forme de bâtonnets à partir de la réaction sol-gel non-hydrolytique entre le Ti(OⁱPr)₄ et l'acide oléique.^[76] La réaction a été réalisée sans solvant. Les réactifs ont été progressivement chauffés jusqu'à 270 °C pendant 20 min puis la température a été maintenue pendant 2 h. Un rendement massique d'environ 70 % a été obtenu et les bâtonnets synthétisés, sous la forme cristalline anatase, présentent des dimensions nanométriques d'environ 3-4 nm de diamètre et 38 nm de long (Figure I.20).

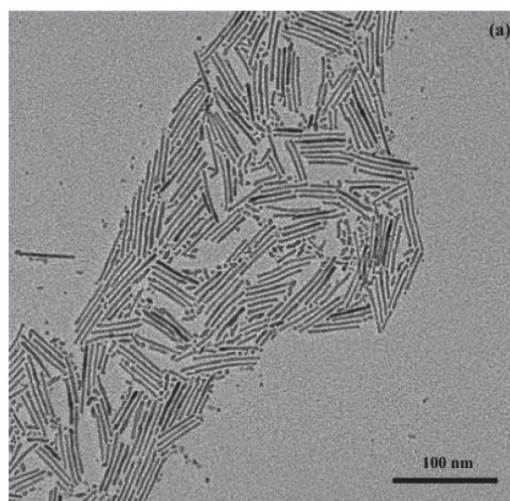


Figure I.20 - Cliché de MET des nanobâtonnets de TiO₂ synthétisés à 270 °C par voie sol-gel non-hydrolytique à partir de Ti(OⁱPr)₄ et d'acide oléique^[76]

En 1996, l'équipe de Vioux ^[75] a étudié la réaction sol-gel non-hydrolytique entre le $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ et l'anhydride acétique. La formation de TiO_2 n'a été observée qu'au bout de 7 jours à partir d'une température de réaction de 140 °C et seulement en présence d'un catalyseur de réaction, un acide de Lewis tel que le TiCl_4 . Ils ont obtenu un rendement massique de 75 %, ce qui est faible par rapport aux rendements atteints pour les réactions SGNH avec le tétrachlorure de titane comme précurseur, qui sont plutôt autour de 90 %. En 2005, Guo *et al.* ^[27] ont voulu synthétiser des particules de TiO_2 dans du CO_2 supercritique pour des applications en photocatalyse. Comme les anhydrides organiques et les alcoxydes de titane sont solubles dans le CO_2 supercritique, ils ont choisi le $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ et l'anhydride acétique (Ac_2O) comme réactifs. La réaction a été réalisée dans le CO_2 supercritique en présence d'une faible quantité de TiCl_4 comme catalyseur. La solution a été agitée pendant 30 minutes à température ambiante avant d'être chauffée à 110 °C pendant 20 heures. Les particules ainsi synthétisées sont sous forme amorphe. Après calcination à 500 °C pendant 5 heures, le spectre DRX montre la présence d'une phase anatase, qui reste minime par rapport à la phase amorphe (Figure I.21(a)). L'image MET présentée dans la Figure I.21(b) indique la présence de particules plutôt sphériques avec des diamètres compris entre 80 et 200 nm.

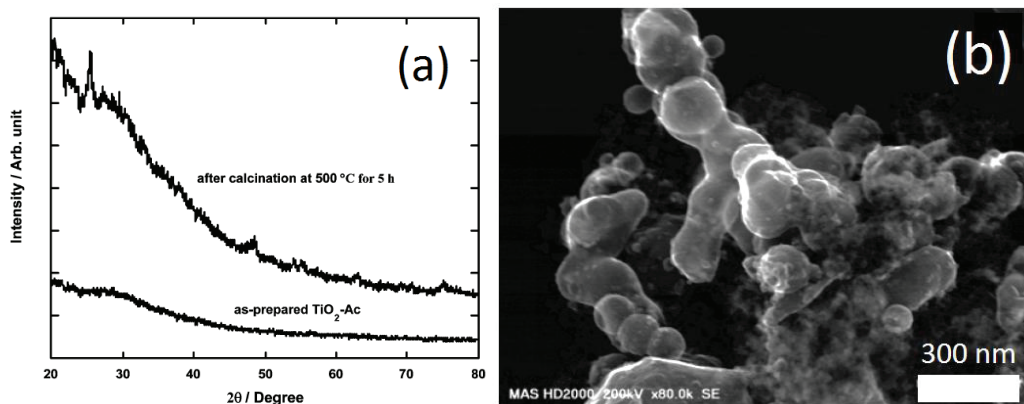


Figure I.21 - (a) Diffractogrammes de la poudre de TiO_2 synthétisée à partir d'isopropoxyde de titane et d'anhydride acétique dans du CO_2 supercritique avant et après calcination et (b) image MET des particules synthétisées par cette voie après calcination ^[27]

Plus récemment, en 2019, Wang *et al.* ^[28] ont montré que la synthèse sol-gel non-hydrolytique entre ces deux réactifs pouvait déboucher sur la formation de nanoparticules de TiO_2 anatase avec un bon rendement ($\approx 96\%$) et sans ajout de catalyseur de réaction. La réaction a eu lieu dans un autoclave à 200 °C pendant 12 heures sans solvant. Les nanoparticules formées sont plutôt sphériques avec des tailles inférieures à 10 nm et sont regroupées en agrégats sphériques de quelques micromètres (Figure I.22(a)). L'influence de l'ajout d'un solvant dans les mêmes conditions

expérimentales a également été étudiée. Les particules synthétisées dans le squalane ou dans le toluène ont des morphologies différentes de celles synthétisées en l'absence de solvant. En utilisant le toluène comme solvant, les nanoparticules sont sous forme de bâtonnets d'environ 40 nm de long, formant des agrégats sans morphologie particulière (Figure I.22(b)). Avec le squalane comme solvant, les nanoparticules sont également sous forme de bâtonnets nanométriques, mais assemblés en agrégats sphériques avec des diamètres d'environ 2,5-5 µm (Figure I.22(c)).

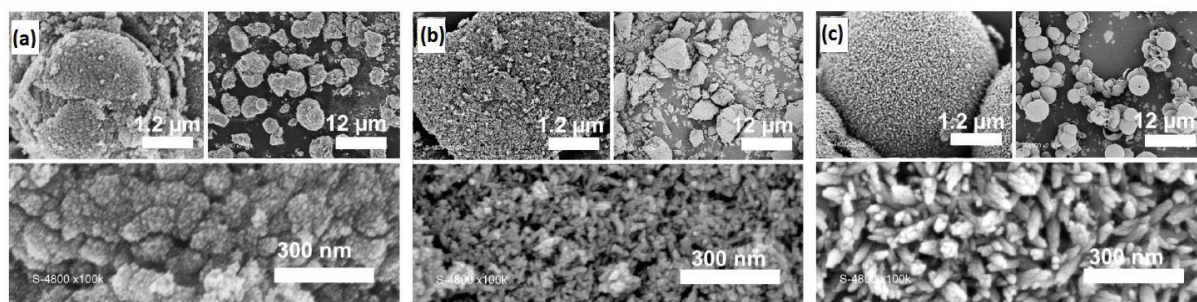
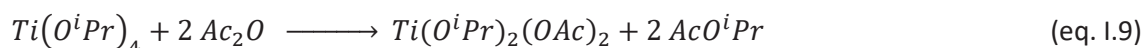
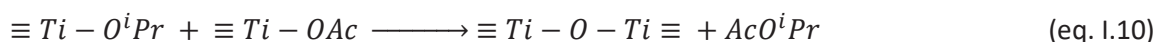


Figure I.22 - Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des particules synthétisées par voie SGNH à partir de $Ti(O^iPr)_4$ et Ac_2O (a) sans solvant, (b) dans le toluène et (c) dans le squalane ^[28]

Concernant le mécanisme, la réaction entre l'isopropoxyde de titane et l'anhydride acétique conduit à l'élimination d'un ester, l'acétate d'isopropyle en deux étapes. La première étape d'acétylation a été étudiée pour la première fois par Pande et Mehrotra en 1957. ^[88] Ils ont montré qu'en mettant en présence les deux réactifs $Ti(O^iPr)_4$ et Ac_2O avec un ratio molaire 1 : 2 à température ambiante pendant 2 heures, une réaction exothermique a lieu, aboutissant à la formation d'un précurseur intermédiaire noté $Ti(O^iPr)_2(OAc)_2$ selon l'équation I.9.



La deuxième étape aboutissant à la formation de dioxyde de titane est l'étape de condensation (eq. I.10) et a lieu à partir de 140 °C comme démontré par l'équipe de Vioux. ^[75]



La synthèse de TiO_2 par voie SGNH permet d'obtenir, selon les réactifs et les conditions de réaction, des morphologies variées. Nous avons vu que le choix des réactifs (précurseurs inorganiques et donneurs d'oxygène) est large et permet donc d'optimiser les affinités avec les milieux de réaction pour atteindre une bonne dispersion des charges inorganiques. De plus, il est plus

aisé d'obtenir une phase cristalline par ce procédé que par la voie sol-gel hydrolytique, grâce à un meilleur contrôle de la réaction. Les conditions décrites dans cet état de l'art ne correspondent pas aux conditions du procédé d'extrusion réactive. Cependant, nous avons vu qu'en augmentant la température de réaction, il était possible d'atteindre une bonne conversion plus rapidement. En effet, même si les synthèses de TiO_2 par procédé SGNH nécessitent généralement plusieurs heures, voire jours de réaction à $110\text{ }^\circ\text{C}$ pour obtenir un degré de condensation élevé, des températures supérieures à $200\text{ }^\circ\text{C}$ permettent de diminuer le temps de réaction à moins de 3 heures.^[76] De plus, le spectre des réactifs disponibles pour ce type de synthèse est large. Il est donc possible d'adapter les conditions du procédé sol-gel non-hydrolytique pour qu'elles soient plus proches de celles de l'extrusion. A ce sujet, un seul brevet mandaté par Peugeot-Citroën Automobiles SA a été publié en 2016 et concerne l'élaboration de polymères nanocomposites par extrusion réactive assistée par micro-ondes avec une synthèse *in situ* des charges par voie sol-gel non-hydrolytique. L'invention consiste à disperser un précurseur inorganique ou hybride organique/inorganique de charges dans un polymère thermoplastique (une polyoléfine, un polyamide, un polyimide, etc.) ou un pré-polymère pour résine thermodurcissable à l'état fondu. La condensation inorganique des charges a lieu sous l'action d'un générateur de micro-ondes, soit intégré au fourreau dans une zone d'accumulation de la matière pour les composites thermoplastiques, soit dans un moule à l'extérieur de l'extrudeuse pour les composites thermodurcissables. Les auteurs ont ainsi démontré la possibilité de synthétiser des nanocomposites par extrusion réactive en utilisant le procédé de sol-gel non-hydrolytique associé aux micro-ondes. Il n'y a pas d'indication de temps ni de température de réaction, mais l'action des micro-ondes est nécessaire à la synthèse selon le brevet.

La synthèse de TiO_2 par voie SGNH a été largement étudiée durant les 30 dernières années et permet d'obtenir selon les conditions de réaction des particules avec des morphologies différentes. Des particules de TiO_2 sous forme de bâtonnets peuvent ainsi être synthétisées, comme démontré par Joo *et al.*^[76] ainsi que par Jun *et al.*^[83] La chimie du sol-gel non-hydrolytique permet également de synthétiser des phosphonates de titane lamellaires. C'est l'objet du prochain paragraphe de ce chapitre bibliographique.

IV. Les phosphonates métalliques lamellaires

1. Synthèse de phosphates et phosphonates métalliques lamellaires

Le procédé de sol-gel non-hydrolytique permet également de synthétiser des charges hybrides organiques-inorganiques tels que des phosphates ou phosphonates métalliques. Les charges hybrides organiques-inorganiques peuvent être classées en deux catégories suivant la nature des interactions entre la phase organique et la phase inorganique.^[89] Les hybrides de Classe I sont des matériaux qui présentent des liaisons faibles de type Van der Waals ou liaisons hydrogène entre les phases organiques et inorganiques. Il peut également s'agir de matériaux dont la phase organique est piégée dans la phase inorganique.^[90] Les hybrides de Classe II possèdent quant à eux des liaisons fortes de type iono-covalentes ou covalentes entre les deux phases.

Les hybrides de Classe II peuvent être obtenus par la modification de surface d'un substrat inorganique ou par une synthèse par voie sol-gel (Figure I.23). Le terme « molécule de couplage » correspond aux molécules permettant d'ancrer à une surface inorganique ou dans un réseau inorganique des groupements organiques.

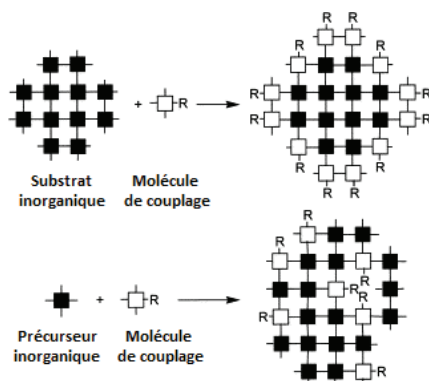


Figure I.23 - Représentation générale de la préparation d'hybrides organiques-inorganiques de Classe II par modification de surface (en haut) et par voie sol-gel (en bas)^[90]

La majorité des hybrides organiques-inorganiques de Classe II font intervenir la stabilité de la liaison Si-C.^[91] Cependant, dans les cas des métaux, la liaison M-C n'est généralement pas assez stable et il est alors nécessaire d'utiliser un ligand carboxylate ou β -dicétonate pour créer une liaison

entre le groupement organique et le réseau ou substrat inorganique.^[92] Les ligands organophosphorés comme les phosphates et les phosphonates montrent une grande affinité avec les oxydes métalliques.

Les charges phosphates et phosphonates métalliques sont généralement sous forme semi-cristalline lamellaire lorsque le groupement phosphoré utilisé ne possède qu'un atome de phosphore. Les phosphates métalliques lamellaires avec les métaux de transition du groupe (IV) cristallisent principalement en deux types de structure lamellaires α et γ . Les composés de type α ont été plus largement étudiés, d'une part car ils ont été les premiers à être synthétisés et d'autre part car ils ont une plus grande capacité d'échange cationique que les composés de type γ .^[93]

Les recherches sur les phosphates métalliques lamellaires et leurs dérivés phosphonates ont débuté vers la fin des années 1950, avec comme objectif particulier d'être utilisés comme support d'échange cationique pour le traitement des déchets radioactifs. L'équipe de Clearfield à l'Université A&M du Texas a été particulièrement active dans le développement des phosphates et des phosphonates métalliques.^[94-96] En 1964, Clearfield et Stynes ont été les premiers à mettre au point un procédé de synthèse pour la préparation de phosphates de zirconium cristallins de type α , noté α -ZrP et de composition $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$.^[97] Le phosphate de zirconium a été préparé à partir d'une solution de chlorure de zirconyle dans l'acide chlorhydrique et d'acide phosphorique. Cette charge hybride organique-inorganique possède une structure lamellaire similaire à celle de la montmorillonite et une bonne stabilité thermique et chimique.^[98]

Plus de dix ans plus tard, en 1978, les premiers phosphonates et organophosphates de zirconium avec une structure lamellaire de type α ont été synthétisés par l'équipe de Alberti.^[99] Ils ont préparé des composés micro-cristallins de formule $Zr(HOCH_2PO_3)_2$, $Zr(C_6H_5PO_3)_2$ et $Zr(C_2H_5OPO_3)_2$ à partir de fluoro-complexes de zirconium en présence d'acides phosphoniques ou de triéthylphosphate. Plusieurs observations comme entre autres la forme des cristaux obtenus et l'intercalation de molécules organiques permettent de mettre en évidence l'existence d'une structure lamellaire de type α , comme pour les phosphates synthétisés par Clearfield et Stynes. En effet, les phosphonates organiques des métaux tétravalents ont des structures très proches de leurs analogues inorganiques.^[100] La structure organique est simplement dérivée de la structure inorganique par la présence d'un groupement R (alkyl, aryle...), comme illustré sur la Figure 1.24.

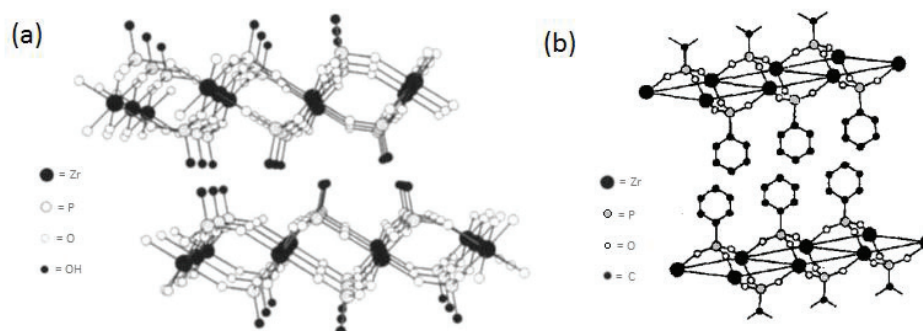
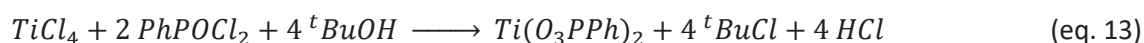
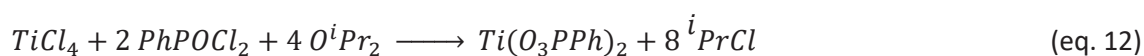
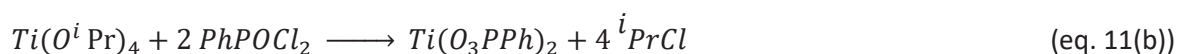
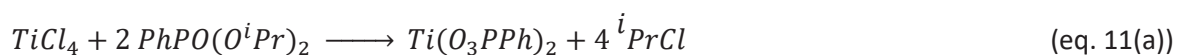


Figure I.24 - Représentations de la séquence de deux plaquettes pour (a) α -Zr(HPO₄)₂·H₂O d'après les données de Clearfield et Smith^[101] et (b) α -Zr(O₃PC₆H₅)₂ comme proposé par Alberti *et al.* en 1978^[99] (issues de la publication de Alberti *et al.*^[102])

La plupart des études sur les phosphates et phosphonates métalliques (IV) de structure lamellaire traitent des phosphates ou phosphonates de zirconium.^[98,103–106] Les travaux sur les phosphates ou phosphonates de titane sont plus rares.

En 1998, l'équipe de Corriu *et al.* a utilisé le procédé sol-gel non-hydrolytique pour synthétiser des phosphonates de métaux lamellaires, notamment à base de titane, en utilisant trois types de donneurs d'oxygène : des alcoxydes, des éthers et des alcools, selon les équations 11(a) et 11(b), 12 et 13 respectivement.^[107] Ces expériences ont été réalisées en présence d'atomes de chlore, provenant soit du précurseur métallique, soit du composé phosphoré.



Les réactions ont eu lieu dans du dichlorométhane à 110 °C pendant 96 h pour les synthèses correspondant aux équations 11(a), 11(b) et 12 et pendant 24 h pour les synthèses correspondant à l'équation 13. Les analyses de DRX indiquent des morphologies lamellaires. Cependant, les échantillons sont faiblement cristallins. Un post-traitement dans le *tert*-butanol à 110 °C pendant 7 jours permet d'obtenir une meilleure cristallinité, comme montré par les spectres DRX de la Figure I.25. Le degré de condensation des différents échantillons synthétisés a pu être déterminé par

analyse thermogravimétrique, en comparant la perte de masse obtenue à haute température lors de la formation de pyrophosphate TiP_2O_7 et celle calculée à partir de la réaction théorique pour une condensation totale. Les auteurs ont montré que le temps de réaction pouvait être diminué en conservant un degré de condensation élevé, supérieur à 90 % avec l'augmentation de la température de réaction. En effet, le degré de condensation obtenu pour la réaction correspondant à l'équation 11(b) varie peu selon que la réaction ait lieu à 110 °C pendant 96 h ou à 150 °C pendant 26 h. Grâce à ces expériences, les auteurs ont pu démontrer que des charges phosphonates métalliques lamellaires peuvent être synthétisés *via* différentes approches de sol-gel non-hydrolytique.

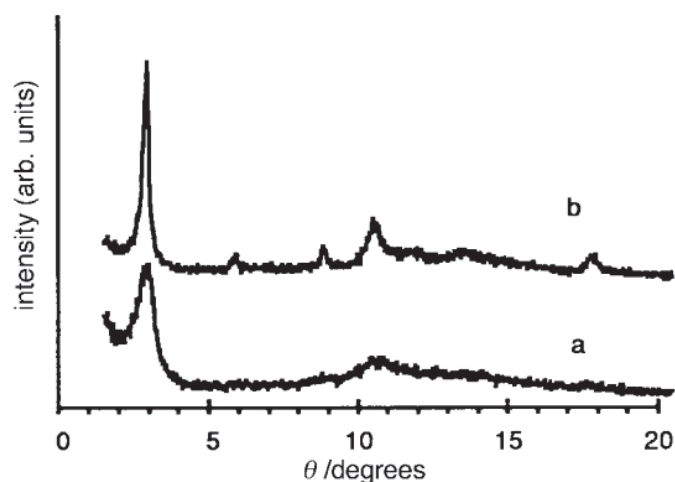


Figure 1.25 - Comparaison des diffractogrammes de l'échantillon phénylphosphonate de titane préparé selon la réaction décrite par l'équation 11(b) : (a) comme préparé (b) après un post-traitement dans le *tert*-butanol à 110 °C pendant 7 jours^[107]

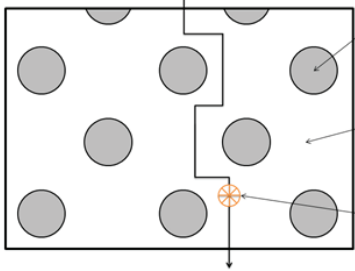
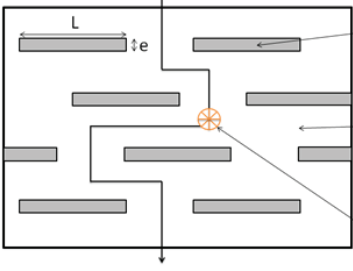
La synthèse de phosphonates de titane par voie non-hydrolytique telle que développée par Corriu *et al.*^[108] est intéressante puisqu'elle permet d'éviter l'utilisation d'acide fluorhydrique. Cette approche pourrait présenter un intérêt indéniable pour former *in situ* des particules lamellaires dans un polymère. Il est à noter que les temps de réaction nécessaires sont bien supérieurs à ceux des procédés en milieu fondu. Une augmentation de la température de réaction permet néanmoins de diminuer significativement le temps de réaction en conservant un degré de condensation élevé. De telles synthèses peuvent donc être envisagées pour l'élaboration en une étape de composites comportant des phosphonates de titane en milieu fondu, ce qui à notre connaissance n'a jamais été réalisé.

2. Intérêt de synthétiser des charges lamellaires dans une matrice polymère

Il a été spécifié que le procédé de sol-gel non-hydrolytique pouvait être employé pour élaborer des charges d'oxydes métalliques avec des morphologies variées pour des compositions chimiques similaires ainsi que des charges de type phosphonate de métaux lamellaires. Les nanocharges lamellaires imperméables dispersées de manière unitaire dans une matrice polymère présentent un grand intérêt pour, en particulier, les propriétés barrière.

En effet, la présence de charges imperméables aux gaz au sein d'une matrice polymère permet d'allonger le chemin de diffusion des molécules diffusantes en créant un effet de tortuosité comme illustré dans le Tableau I.2. Dans cette approche, la fraction volumique de la phase dispersée ϕ_d ainsi que le facteur de forme des charges α jouent un rôle important sur les propriétés barrière aux gaz. Ainsi, pour une charge placée perpendiculairement au flux gazeux, plus le facteur de forme de la charge sera important, plus le chemin de diffusion sera long et plus la perméabilité du matériau sera faible. Pour illustrer l'impact du facteur de forme, la comparaison d'une dispersion homogène de sphères et d'une dispersion homogène de plaquettes est présentée dans le Tableau I.. Les lois de Maxwell^[109] et Nielsen^[110] permettent de prédire l'évolution de la perméabilité dans le cas de l'ajout de charges imperméables sphériques ou lamellaires respectivement.

Tableau I.2 - Illustrations des notions de tortuosité pour la dispersion de charges imperméables et lois associées

	Dispersion de charges sphériques	Dispersion de charges plaquettaires
Illustration de la tortuosité		
Facteur de forme α	$\alpha = 1$	$\alpha = L/e$
Perméabilité P	$P = P_o * \frac{1 - \phi_d}{1 + \frac{\phi_d}{2}}$ Loi de Maxwell (eq. 14)	$P = P_o * \frac{1 - \phi_d}{1 + \alpha \frac{\phi_d}{2}}$ Loi de Nielsen (eq. 15)

D'après les lois de Maxwell et de Nielsen, l'augmentation du taux de charges dans la matrice polymère implique une diminution de la perméabilité. La Figure I.26 illustre ce phénomène pour différents facteurs de forme des objets dispersés. Pour les charges avec un facteur de forme de 1 (modèle de Maxwell), la perméabilité relative diminue de manière modérée avec l'augmentation de la fraction volumique (à 30 % volumique de charges, la diminution de la perméabilité relative est de l'ordre de 40 %). Lorsque le facteur de forme des charges est plus élevé, les diminutions de perméabilité sont beaucoup plus importantes et on distingue alors deux domaines : le premier à faible taux de charges, où une diminution drastique de la perméabilité est observée et un second à des taux de charges plus élevés où la variation de perméabilité est moins importante. Plus le facteur de forme des charges augmente, plus le niveau barrière du nanocomposite est élevé. D'après ce graphique, une quantité de charges lamellaires de 5 % volumique permet souvent d'obtenir une augmentation significative des propriétés barrière.

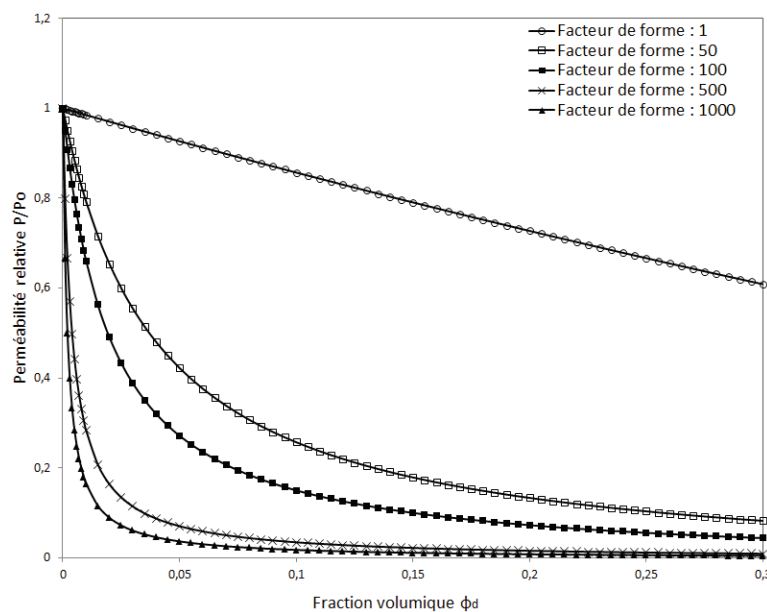


Figure I.26 - Effet du facteur de forme et de la fraction volumique de charges lamellaires sur la perméabilité selon les lois de Maxwell et de Nielsen

La dispersion et la distribution des charges a également un rôle important dans l'allongement du chemin de diffusion. En effet, des charges bien dispersées dans la matrice polymère auront un effet plus important sur l'amélioration des propriétés barrière que la même quantité de charges agglomérées, comme illustré Figure I.27.

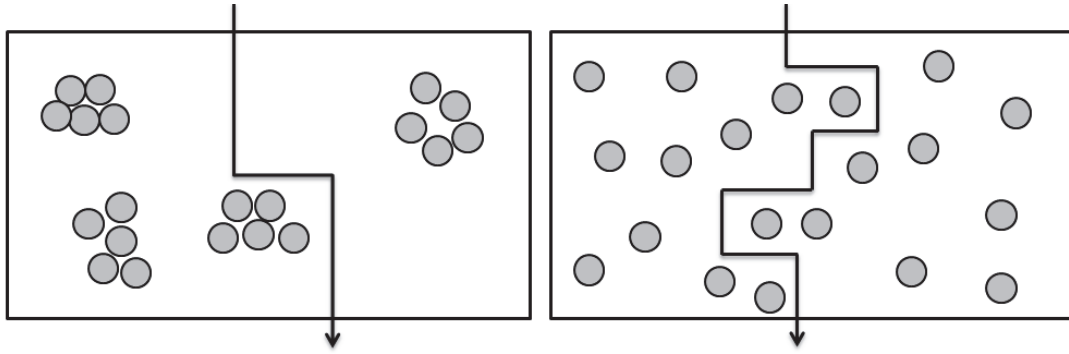


Figure 1.27 - Effet de l'état de dispersion des charges sur le chemin de diffusion des gaz

Il est important de préciser que la loi de Nielsen n'est valable que dans le cas où les charges plaquettaires sont orientées perpendiculairement au flux diffusant (schéma dans le Tableau I.), c'est-à-dire le scénario le plus favorable pour l'amélioration des propriétés barrière. Pour prendre en compte l'orientation des charges lors du calcul de la perméabilité, un nouveau paramètre S a été introduit par Barhadwaj dans la loi de Nielsen (équation 16).^[111] Ce paramètre S prend en compte l'angle θ relatif à l'orientation des plaquettes par rapport à l'orientation idéale (c'est-à-dire perpendiculaire au flux). Ainsi, une valeur de $S = 1$ ($\theta = 0^\circ$) indique une orientation des charges perpendiculaire par rapport au flux diffusant, une valeur de $S = -\frac{1}{2}$ ($\theta = 90^\circ$) indique une orientation au contraire parallèle au flux diffusant et enfin une valeur de $S = 0$ (θ compris entre 0° et 90°) indique une orientation aléatoire des plaquettes. La Figure 1.28 illustre ce paramètre dans les trois configurations. Il est à noter que plus les charges ont un facteur de forme élevé, moins il est nécessaire d'avoir des charges parfaitement orientées.

$$P = P_o \frac{1-\phi_d}{1+\alpha \frac{\phi_d}{3}(S+\frac{1}{2})} \quad \text{avec} \quad S = \frac{1}{2}(3\cos^2(\theta) - 1) \quad (\text{eq. 16})$$

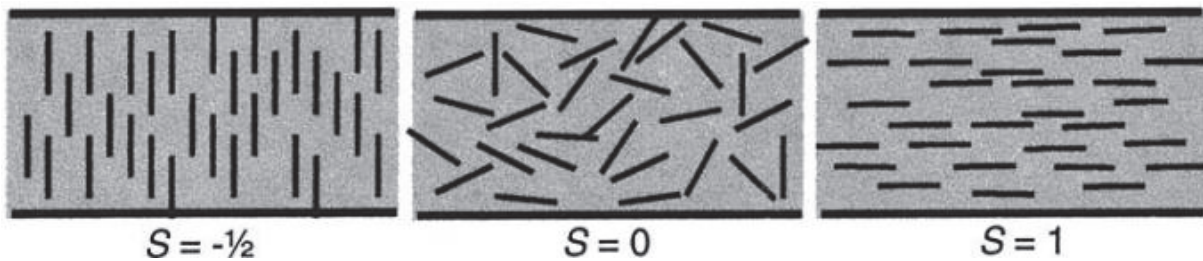


Figure 1.28 - Valeurs du paramètre S selon l'orientation des charges^[112]

Les propriétés barrière du nanocomposite vont donc dépendre du facteur de forme des charges, de leur orientation, de leur état de dispersion, de leur concentration, et enfin de l'interface

entre la matrice polymère et la charge qui n'est pas prise en compte dans les modèles géométriques simples.

En effet, les lois précédemment citées considèrent la vitesse de diffusion des gaz à l'interface entre les charges et la matrice équivalente à la vitesse de diffusion dans le polymère. Cependant, selon la qualité de l'interface et des interactions charges/matrice, la diffusion à l'interface charge/matrice peut être modifiée par rapport à celle de la matrice. La formation de vides autour des charges ou la présence d'espèces mobiles à l'interface charges/matrice peuvent être à l'origine de la formation d'une interphase où le transport des molécules diffusantes est favorisé. La création d'une telle interphase dite diffusive aura pour conséquence une augmentation de la perméabilité en créant des chemins préférentiels de diffusion.

Généralement, les nanocomposites sont obtenus en dispersant les charges dans la matrice polymères par voie solvant ou par voie fondu. Pour les charges lamellaires qui présentent des structures en empilement de feuillets, la difficulté réside dans la désagglomération et dispersion effective des charges sous forme unitaire. Prenons comme exemple les aluminosilicates, qui sont souvent utilisés pour la production de nanocomposites. Les feuillets sont séparés par un espace inter-feuillets comportant des cations mono- ou divalents hydratés (souvent sodium ou potassium) afin de neutraliser les charges négatives des feuillets. L'espace inter-feuillets est donc polaire et hydrophile ce qui ne favorise pas l'intercalation de chaînes polymères organiques et ce d'autant plus que ces chaînes présentent une faible polarité. La solution pour réussir à exfolier ces feuillets consiste donc à substituer les cations inorganiques hydrophiles par des cations organiques possédant des chaînes alkyles et donner à l'espace inter-feuillets un caractère organophile.

Cependant, le caractère organophile de l'espace inter-feuillet n'est pas nécessairement suffisant pour exfolier les feuillets dans une matrice polyoléfine. Picard *et al.*^[113] ont évalué les propriétés barrière d'une matrice polyamide 6 (PA6) et d'une matrice polyéthylène (PE) chargées à 5 % massique d'argiles organophiles. Les agents modifiant des argiles ont été choisis en fonction de la nature chimique de chacune des matrices et les charges ont été introduites directement dans le polymère fondu. Les charges sont exfoliées dans le nanocomposite à base de PA6 et ce dernier présente des propriétés barrière améliorées par rapport à la matrice seule. En revanche, le système à base de PE présente des agrégats micrométriques et les propriétés de transport restent identiques à celle du PE seul. L'ajout de polyéthylène greffé anhydride maléique (PE-g-MA) ou de cires oxydées de différentes masses molaires jouant le rôle d'agent compatibilisant pour le système à base de PE a été testé pour améliorer la dispersion des feuillets. Bien qu'une meilleure dispersion soit obtenue avec l'utilisation de PE greffé anhydride maléique, les propriétés barrière sont meilleures pour les

systèmes comportant les chaînes de cire oxydée (Figure I.29). En effet, les propriétés barrière du système PE/argiles ne sont pas seulement liées à la dispersion des feuillets mais également à l'interface entre la matrice et les charges. Des observations similaires ont été faites par Jacquelot *et al.*,^[114] qui ont également élaboré des nanocomposites PE/argiles avec des compatibilisants PE-g-MA ou PE oxydé par mélange en voie fondu. Là encore, l'ajout de cire oxydée a permis d'obtenir de meilleures propriétés barrière au gaz par rapport à l'ajout de PE-g-MA alors qu'une dispersion plus fine des argiles a été observée dans le cas des nanocomposites contenant du PE-g-MA. Ces résultats soulignent l'importance de prendre en compte non seulement la morphologie des nanocomposites mais aussi les interactions mises en œuvre entre les différents composants du matériau (matrice/charges/agent compatibilisant) pour comprendre l'évolution des propriétés barrière au gaz des nanocomposites.

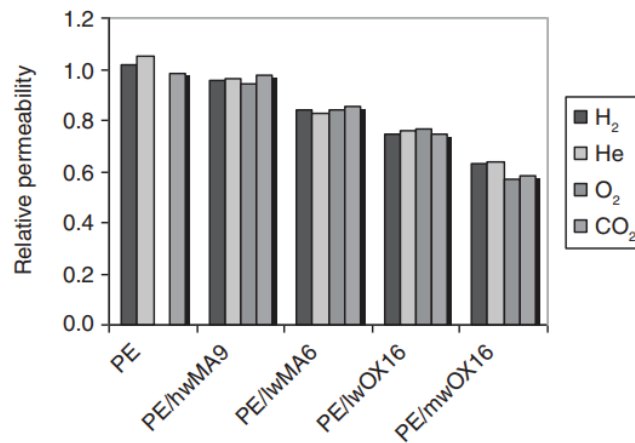


Figure I.29 - Perméabilités relatives mesurées pour différents gaz sur les nanocomposites PE/argiles préparés avec différents compatibilisants (hwMA9 : PE greffé anhydride maléique de haute masse molaire ; lwMA6 : PE greffé anhydride maléique de faible masse molaire ; lwOX16 : PE oxydé de faible masse molaire ; mwOX16 : PE oxydé de masse molaire moyenne)^[113]

L'ajout d'un agent compatibilisant n'est pas la seule stratégie qui a été développée pour l'amélioration de la dispersion des charges et l'amélioration des propriétés barrière des nanocomposites. La synthèse de charges *in situ* dans un polymère peut influencer la mobilité des chaînes polymères au voisinage des charges formées et créer de bonnes interfaces entre les charges et la matrice. Compton *et al.*^[115] ont montré que des charges métalliques synthétisées *in situ* dans un polymère permettaient d'atteindre des coefficients de perméabilité aux gaz plus faibles que ceux prédits par la théorie. Des nanocharges de palladium sphériques d'environ 10 nm ont été synthétisées dans une matrice poly(amide acide) à partir de bromure de palladium (II) pour obtenir entre 0,6 et 1,9 % volumique de charges dans le composite final. Les nanocharges étaient uniformément dispersées dans le polymère. Les coefficients de perméabilité aux gaz He, O₂ et CO₂

ont été mesurés pour le film nanocomposite et comparés à ceux de la matrice seule. Les nanocharges métalliques agissent comme des barrières de diffusion pour ces gaz, créant un effet de tortuosité important grâce à la bonne dispersion des charges. La diminution de perméabilité mesurée est d'environ 35 % alors que la valeur théorique calculée d'après la loi de Maxwell pour des charges imperméables sphériques est inférieure à 1 %. Cet écart est dû d'une part à la taille nanométrique des charges et d'autre part à une interface forte entre la matrice polymère et les charges synthétisées *in situ*.

La possibilité de synthétiser des charges lamellaires directement dans le polymère serait une voie intéressante pour l'amélioration des propriétés barrière de matériaux nanocomposites. De plus, grâce au procédé sol-gel non-hydrolytique, des morphologies différentes peuvent être obtenues en sélectionnant les précurseurs inorganiques et donneurs d'oxygène, permettant ainsi de jouer sur le facteur de forme tout en gardant la même composition chimique.

V. Conclusion

Cette étude bibliographique avait pour but de faire un état de l'art sur la synthèse de TiO_2 et de phosphonates métalliques par voie sol-gel non-hydrolytique (SGNH) et de montrer la potentialité d'utiliser cette chimie dans un milieu polymère fondu. Bien que relativement récente, la chimie SGNH a été largement étudiée ces trente dernières années et de nombreuses voies de synthèses en voie solvant ont été développées. Les plus communes, classées selon le sous-produit de réactions ont été présentées dans cette partie bibliographique. Selon les applications, cette chimie permet d'éviter certaines des limitations majeures des systèmes aqueux. En effet, le donneur d'oxygène peut jouer le rôle de solvant organique et également contrôler la croissance des charges (leur taille, leur forme et leurs propriétés de surface).^[53] De plus, le fait de pouvoir sélectionner le donneur d'oxygène permet de modérer la réactivité du précurseur inorganique et par conséquent de mieux contrôler la réaction. C'est d'autant plus important pour les métaux de transition, dont les alcoxydes métalliques sont nettement plus réactifs que les alcoxydes de silicium vis-à-vis des attaques nucléophiles mises en jeu dans le procédé de sol-gel. Ainsi, grâce au procédé SGNH, il est plus facile d'obtenir des charges avec des morphologies cristallines dans des conditions de chimie douce, par rapport aux matériaux obtenus par la voie hydrolytique. Les nombreuses réactions en milieu solvant décrites dans la littérature pour former des particules de TiO_2 par voie SGNH montrent la grande diversité des réactifs qui peuvent être utilisés. Un autre avantage conséquent est l'absence d'eau durant la réaction. Dans

des travaux mentionnés dans ce chapitre, Bahloul *et al.*^[8] ont montré qu'en utilisant une matrice polyoléfine donc hydrophobe, la présence d'eau lors du procédé de sol-gel hydrolytique ne favorise pas la dispersion des charges qui sont hydrophiles après l'étape d'hydrolyse. En effet, ces dernières possèdent des groupements hydroxyle en surface et ont tendance à former des agglomérats au sein de la matrice polymère hydrophobe. Le procédé de sol-gel non-hydrolytique est par conséquent plus intéressant que le procédé hydrolytique lorsqu'il s'agit de synthèses dans des solvants organiques. La chimie SGNH est aussi utilisée pour synthétiser des charges de type phosphonates métalliques lamellaires, ce qui pourrait permettre d'élaborer des matériaux composites avec des propriétés barrière intéressantes. Cependant, dans la littérature, les synthèses de charges par SGNH nécessitant les temps de réaction les plus courts requièrent le plus souvent l'utilisation de composés halogénés, incompatibles avec les conditions d'extrusion réactive du fait en particulier de la corrosion potentielle du réacteur. De plus, les températures de réaction sont généralement comprises autour de 110 °C, inférieures aux températures de mise en œuvre de nombreux polymères de commodité. Enfin, la dernière problématique qui peut être soulevée pour la transposition des synthèses SGNH du milieu solvant au milieu fondu est l'élimination des sous-produits de réaction. En effet, pour les synthèses en milieu fondu, les sous-produits de réaction resteront dans le composite et risquent d'altérer les propriétés du matériau. C'est le cas notamment pour les propriétés barrière puisque la présence de ces espèces mobiles peut favoriser la diffusion des gaz. Or plus les sous-produits formés durant la synthèse auront une température d'ébullition élevée et plus il sera difficile de les extraire. Pour lever ces différents verrous, il est nécessaire dans un premier temps d'étudier la réactivité des précurseurs inorganiques et donneurs d'oxygène dans des conditions habituelles de synthèse SGNH, c'est-à-dire en voie solvant. Cette étude préliminaire a été effectuée au laboratoire ICGM à Montpellier et a permis de sélectionner les réactifs les plus susceptibles de convenir à la synthèse de charges par voie sol-gel non-hydrolytique dans les conditions de synthèse en milieu fondu.

Références

- [1] Ciardelli, F.; Coiai, S.; Passaglia, E.; Pucci, A.; Ruggeri, G. Nanocomposites based on polyolefins and functional thermoplastic materials. *Polym. Int.* **2008**, *57*(6), 805–836.
- [2] Global Polyolefin Market Outlook | Industry Overview Report, 2018-2025. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyolefin-market> (accessed Jul. **2018**).
- [3] Kango, S.; Kalia, S.; Celli, A.; Njuguna, J.; Habibi, Y.; Kumar, R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*(8), 1232–1261.
- [4] Radad, K.; Al-Shraim, M.; Moldzio, R.; Rausch, W.-D. Recent advances in benefits and hazards of engineered nanoparticles. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2012**, *34*(3), 661–672.
- [5] Les nanomatériaux, bilan et perspectives en santé et sécurité au travail - Article de revue - INRS. <http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=DO%202> (accessed Jul. **2018**).
- [6] Oliveira, M.; Machado, A. Preparation of Polymer-Based Nanocomposites by Different Routes, in *Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Applications*, **2013**; 21.
- [7] Bounor-Legaré, V.; Cassagnau, P. *In situ* synthesis of organic–inorganic hybrids or nanocomposites from sol–gel chemistry in molten polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*(8), 1473–1497.
- [8] Bahloul, W.; Bounor-Legaré, V.; Seytre, G.; Cassagnau, P. Influence of a non-polar medium (alkane and molten polypropylene) on the titanium n-butoxide hydrolysis-condensation reactions. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *57*, 86–94.
- [9] Silva, R.P.; Oliveira, R.V.B. Non-isothermal degradation kinetics and morphology of PP/TiO₂ nanocomposites using titanium n-butoxide precursor. *Int. J. Plast. Technol.* **2016**, *20*(2), 364–377.
- [10] Oliveira, M.; Nogueira, R.; Machado, A.V. Hybrid Nanocomposite Preparation in a Batch Mixer and a Twin-Screw Extruder. *Adv. Polym. Technol.* **2013**, *32*(S1), E732–E740.
- [11] Hay, J.N.; Raval, H.M. Synthesis of organic-inorganic hybrids via the non-hydrolytic sol-gel process. *Chem. Mater.* **2001**, *13*(10), 3396–3403.
- [12] Corriu, R.; Leclercq, D.; Lefevre, P.; Mutin, P.; Vioux, A. Preparation of Monolithic Metal-Oxide Gels by a Non-Hydrolytic Sol-Gel Process. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*(6), 673–674.
- [13] Bilecka, I.; Niederberger, M. New developments in the nonaqueous and/or non-hydrolytic sol–gel synthesis of inorganic nanoparticles. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*(26), 7717–7725.
- [14] Kim, S.B.; Hong, S.C. Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2002**, *35*(4), 305–315.
- [15] Fu, X.; Zeltner, W.A.; Anderson, M.A. The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania-based catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **1995**, *6*(3), 209–224.
- [16] Dioxyde de titane | Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail. <https://www.anses.fr/fr/content/dioxyde-de-titane> (accessed Sep. **2019**).

- [17] Blanchart, P. Dioxyde de titane Propriétés et applications. Tech. Ing. **2019**, (ref. article : n4813).
- [18] Zhang, H.; Banfield, J.F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. J. Phys. Chem. B **2000**, *104*(15), 3481–3487.
- [19] Hanaor, D.A.H.; Sorrell, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. J. Mater. Sci. **2011**, *46*(4), 855–874.
- [20] Kim, J.Y.; Jung, H.S.; No, J.H.; Kim, J.-R.; Hong, K.S. Influence of anatase-rutile phase transformation on dielectric properties of sol-gel derived TiO₂ thin films. J. Electroceramics **2006**, *16*(4), 447–451.
- [21] Bojinova, A.; Kralchevska, R.; Poullos, I.; Dushkin, C. Anatase/rutile TiO₂ composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of Malachite Green and Orange II in slurry. Mater. Chem. Phys. **2007**, *106*(2), 187–192.
- [22] Reyes-Coronado, D.; Rodríguez-Gattorno, G.; Espinosa-Pesqueira, M.E.; Cab, C.; Coss, R. de; Oskam, G. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. Nanotechnology **2008**, *19*(14), 145605.
- [23] Zhang, J.; Zhou, P.; Liu, J.; Yu, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. Phys. Chem. Chem. Phys. **2014**, *16*(38), 20382–20386.
- [24] Braun, J.H.; Baidins, A.; Marganski, R.E. TiO₂ pigment technology: a review. Prog. Org. Coat. **1992**, *20*(2), 105–138.
- [25] Proust, N. Nanoparticules de dioxyde de titane et d'argent Exposition cutanée. Tech. Ing. Risques Chim. - Toxicol. Écotoxicologie **2017**, *TIB156DUO*(nm8150).
- [26] Liu, X.; Li, Y.; Deng, D.; Chen, N.; Xing, X.; Wang, Y. A one-step nonaqueous sol-gel route to mixed-phase TiO₂ with enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible light. CrystEngComm **2016**, *18*(11), 1964–1975.
- [27] Guo, G.; Whitesell, J.K.; Fox, M.A. Synthesis of TiO₂ Photocatalysts in Supercritical CO₂ via a Non-hydrolytic Route. J. Phys. Chem. B **2005**, *109*(40), 18781–18785.
- [28] Wang, Y.; Kim, S.; Louvain, N.; Alauzun, J.G.; Mutin, P.H. Acetic Anhydride as an Oxygen Donor in the Non-Hydrolytic Sol-Gel Synthesis of Mesoporous TiO₂ with High Electrochemical Lithium Storage Performances. Chem. – Eur. J. **2019**, *25*(18), 4767–4774.
- [29] Li, H.Y.; Tripp, C.P. Interaction of sodium polyacrylate adsorbed on TiO₂ with cationic and anionic surfactants. Langmuir **2004**, *20*(24), 10526–10533.
- [30] Martyanov, I.N.; Savinov, E.N.; Klabunde, K.J. Influence of solution composition and ultrasonic treatment on optical spectra of TiO₂ aqueous suspensions. J. Colloid Interface Sci. **2003**, *267*(1), 111–116.
- [31] Li, G.; Lv, L.; Fan, H.; Ma, J.; Li, Y.; Wan, Y.; Zhao, X.S. Effect of the agglomeration of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase. J. Colloid Interface Sci. **2010**, *348*(2), 342–347.

- [32] Genix, A.-C.; Schmitt-Pauly, C.; Alauzun, J.G.; Bizien, T.; Mutin, P.H.; Oberdisse, J. Tuning Local Nanoparticle Arrangements in TiO₂-Polymer Nanocomposites by Grafting of Phosphonic Acids. *Macromolecules* **2017**, *50*(19), 7721–7729.
- [33] Soares, I.L.; Chimanowsky, J.P.; Luetkmeyer, L.; Silva, E.O. da; Saboya Souza, D. de H.; Bruno Tavares, M.I. Evaluation of the Influence of Modified TiO₂ Particles on Polypropylene Composites. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15*(8), 5723–5732.
- [34] Li, W.; Karger-Kocsis, J.; Thomann, R. Compatibilization Effect of TiO₂ Nanoparticles on the Phase Structure of PET/PP/TiO₂ Nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B-Polym. Phys.* **2009**, *47*(16), 1616–1624.
- [35] Huang, C.K.; Cheng, F.S. Study on Kneading and Molding of PP/TiO₂ Nanocomposite. *Int. Polym. Process.* **2009**, *24*(3), 267–271.
- [36] Acierno, D.; Filippone, G.; Romeo, G.; Russo, P. Rheological aspects of PP-TiO₂ micro and nanocomposites: A preliminary investigation. *Macromol. Symp.* **2007**, *247*, 59–66.
- [37] Bischoff, E.; Goncalves, G.P.O.; Simon, D.A.; Schrekker, H.S.; Lavorgna, M.; Ambrosio, L.; Liberman, S.A.; Mauler, R.S. Unrevealing the effect of different dispersion agents on the properties of ethylene-propylene copolymer/halloysite nanocomposites. *Mater. Des.* **2017**, *131*, 232–241.
- [38] Picard, E.; Gerard, J.-F.; Espuche, E. Reinforcement of the Gas Barrier Properties of Polyethylene and Polyamide Through the Nanocomposite Approach: Key Factors and Limitations. *Oil Gas Sci. Technol.-Rev. Ifp Energ. Nouv.* **2015**, *70*(2), 237–249.
- [39] Garcia-Lopez, D.; Picazo, O.; Merino, J.C.; Pastor, J.M. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*(5), 945–950.
- [40] Womble, M.D.; Herbsommer, J.; Lee, Y.-J.; Hsu, J.W.P. Effects of TiO₂ nanoparticle size and concentration on dielectric properties of polypropylene nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*(12), 9149–9159.
- [41] Li, X.W.; Song, R.G.; Jiang, Y.; Wang, C.; Jiang, D. Surface modification of TiO₂ nanoparticles and its effect on the properties of fluoropolymer/TiO₂ nanocomposite coatings. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *276*, 761–768.
- [42] Alvarado, J.; Acosta, G.; Perez, F. Study of the effect of the dispersion of functionalized nanoparticles TiO₂ with photocatalytic activity in LDPE. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *134*, 376–382.
- [43] Ebelmen, J.-J. Sur la production artificielle de l'hydrophane. *Compte-Rendu Académie Sci.* **1845**, *21*, 502.
- [44] Geffcken, W.; Berger, E. Method for producing layers on solid objects. United States Patent 2366516, **1945**.
- [45] Brinker, C.J.; Scherer, G.W. CHAPTER 1 - Introduction. In *Sol-Gel Science*; Brinker, C.J., Scherer, G.W., Eds. Academic Press: San Diego, **1990**; xvi–18.
- [46] Livage, J. Basic Principles of Sol-Gel Chemistry. In *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*; Aegerter, M.A., Mennig, M., Eds. Springer US: Boston, MA, **2004**; 3–14.
- [47] Livage, J. Sol-Gel Processing of Metal-Oxides. *Chem. Scr.* **1988**, *28*(1), 9–13.

- [48] Sanchez, C.; Livage, J. Sol-Gel Chemistry from Metal Alkoxide Precursors. *New J. Chem.* **1990**, *14*(6–7), 513–521.
- [49] Roy, R. Gel Route to Homogeneous Glass Preparation. *J. Am. Ceram. Soc.* **1969**, *52*(6), 344–344.
- [50] Yoldas, B.E. Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃. *J. Mater. Sci.* **1975**, *10*(11), 1856–1860.
- [51] Yamane, M.; Aso, S.; Sakaino, T. Preparation of a gel from metal alkoxide and its properties as a precursor of oxide glass. *J. Mater. Sci.* **1978**, *13*(4), 865–870.
- [52] Bahloul, W. Génération in Situ de Dioxyde de Titane Par Réactions d’hydrolyse-condensations Dans Une Matrice Polymère Fondu. thesis, 07/**2010**.
- [53] Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry. In *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*; Springer London: London, **2009**; 7–18.
- [54] Tryba, B.; Tygielska, M.; Colbeau-Justin, C.; Kusiak-Nejman, E.; Kapica-Kozar, J.; Wrobel, R.; Zolnierkiewicz, G.; Guskos, N. Influence of pH of sol-gel solution on phase composition and photocatalytic activity of TiO₂ under UV and visible light. *Mater. Res. Bull.* **2016**, *84*, 152–161.
- [55] Su, C.; Hong, B.-Y.; Tseng, C.-M. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catal. Today* **2004**, *96*(3), 119–126.
- [56] Oliveira, M.; Machado, A. Preparation of Polymer-Based Nanocomposites by Different Routes, in *Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Applications*, **2013**; 21.
- [57] Wu, C.S.; Liao, H.T. Modification of polyethylene-octene elastomer by silica through a sol-gel process. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*(4), 966–972.
- [58] Liao, H.-T.; Wu, C.-S. New biodegradable blends prepared from polylactide, titanium tetraisopropylate, and starch. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*(4), 2280–2289.
- [59] Bahloul, W.; Oddes, O.; Bounor-Legaré, V.; Mélis, F.; Cassagnau, P.; Vergnes, B. Reactive extrusion processing of polypropylene/TiO₂ nanocomposites by in situ synthesis of the nanofillers: Experiments and modeling. *AIChE J.* **2011**, *57*(8), 2174–2184.
- [60] Bahloul, W.; Mélis, F.; Bounor-Legaré, V.; Cassagnau, P. Structural characterisation and antibacterial activity of PP/TiO₂ nanocomposites prepared by an *in situ* sol-gel method. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *134*(1), 399–406.
- [61] Dearing, A.W.; Reid, E.E. ALKYL ORTHOSILICATES.1. *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*(11), 3058–3062.
- [62] Zappel, A. The Reaction of Chlorosilanes with Benzaldehyde. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*(16), 4228–4228.
- [63] Rochow, E.G.; Gingold, K. The Conversion of Chlorosilanes to Siloxanes by Dimethylformamide. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*(19), 4852–4855.
- [64] Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; Lefèvre, P.; Mutin, P.H.; Vioux, A. Preparation of monolithic binary metal oxide gels by a non-hydrolytic sol-gel process. *J Mater Chem* **1992**, *2*(6), 673–674.

- [65] Corriu, R.; Leclercq, D.; Lefevre, P.; Mutin, P.; Vioux, A. Preparation of Monolithic Gels from Silicon Halides by a Nonhydrolytic Sol-Gel Processes (journal of Noncrystalline Solids, Vol 146, Pg 301, 1992). *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *151*(3), 272–272.
- [66] Inoue, M.; Kominami, H.; Inui, T. Novel synthetic method for the catalytic use of thermally stable zirconia: thermal decomposition of zirconium alkoxides in organic media. *Appl. Catal. Gen.* **1993**, *97*(2), L25–L30.
- [67] Inoue, M.; Otsu, H.; Kominami, H.; Inui, T. Synthesis of thermally stable, porous silica-modified alumina via formation of a precursor in an organic solvent. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*(1), 295–306.
- [68] Inoue, M.; Kominami, H.; Otsu, H.; Inui, T. Synthesis of Microcrystalline Titania in Organic Media. *Nippon Kagaku Kaishi* **1991**, (10), 1364–1366.
- [69] Niederberger, M.; Garnweitner, G. Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles. *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12*(28), 7282–7302.
- [70] Mutin, P.H.; Vioux, A. Nonhydrolytic Processing of Oxide-Based Materials: Simple Routes to Control Homogeneity, Morphology, and Nanostructure. *Chem. Mater.* **2009**, *21*(4), 582–596.
- [71] Andrianainarivelo, M.; Corriu, R.; Leclercq, D.; Mutin, P.H.; Vioux, A. Mixed oxides $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ by a non-hydrolytic sol-gel route. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*(10), 1665–1671.
- [72] Hay, J.N.; Raval, H.M. Solvent-free synthesis of binary inorganic oxides. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*(5), 1233–1239.
- [73] Andrianainarivelo, M.; Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; Mutin, P.H.; Vioux, A. Nonhydrolytic sol-gel process: Aluminum titanate gels. *Chem. Mater.* **1997**, *9*(5), 1098–1102.
- [74] Turova, N.; Kessler, V.; Kucheiko, S. Molybdenum and Tungsten (vi) Bimetallic Alkoxides - Decomposition Accompanied by Dialkylether Elimination. *Polyhedron* **1991**, *10*(22), 2617–2628.
- [75] Arnal, P.; Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; Mutin, P.H.; Vioux, A. Preparation of anatase, brookite and rutile at low temperature by non-hydrolytic sol-gel methods. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*(12), 1925–1932.
- [76] Joo, J.; Kwon, S.G.; Yu, T.; Cho, M.; Lee, J.; Yoon, J.; Hyeon, T. Large-Scale Synthesis of TiO_2 Nanorods via Nonhydrolytic Sol-Gel Ester Elimination Reaction and Their Application to Photocatalytic Inactivation of *E. coli*. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*(32), 15297–15302.
- [77] Joo, J.; Kwon, S.G.; Yu, J.H.; Hyeon, T. Synthesis of ZnO nanocrystals with cone, hexagonal cone, and rod shapes via non-hydrolytic ester elimination sol-gel reactions. *Adv. Mater.* **2005**, *17*(15), 1873–+.
- [78] Hong, Z.S.; Cao, Y.; Deng, J.F. A convenient alcohothermal approach for low temperature synthesis of CuO nanoparticles. *Mater. Lett.* **2002**, *52*(1–2), 34–38.
- [79] Mutin, P.H.; Vioux, A. Recent advances in the synthesis of inorganic materials via non-hydrolytic condensation and related low-temperature routes. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*(38), 11504.

- [80] Sciancalepore, C.; Bondioli, F.; Messori, M. Non-hydrolytic sol-gel synthesis and reactive suspension method: an innovative approach to obtain magnetite-epoxy nanocomposite materials. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2017**, *81*(1), 69–83.
- [81] Bilecka, I.; Djerdj, I.; Niederberger, M. One-minute synthesis of crystalline binary and ternary metal oxide nanoparticles. *Chem. Commun.* **2008**, (7), 886–888.
- [82] Trentler, T.J.; Denler, T.E.; Bertone, J.F.; Agrawal, A.; Colvin, V.L. Synthesis of TiO₂ Nanocrystals by Nonhydrolytic Solution-Based Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(7), 1613–1614.
- [83] Jun, Y.; Casula, M.F.; Sim, J.-H.; Kim, S.Y.; Cheon, J.; Alivisatos, A.P. Surfactant-Assisted Elimination of a High Energy Facet as a Means of Controlling the Shapes of TiO₂ Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(51), 15981–15985.
- [84] Stoyanova, A.; Sredkova, M.; Bachvarova-Nedelcheva, A.; Iordanova, R.; Dimitriev, Y.; Hitkova, H.; Iliev, T. Nonhydrolytic sol-gel synthesis and antibacterial properties of nanosized TiO₂. *Optoelectron. Adv. Mater.-Rapid Commun.* **2010**, *4*(12), 2059–2063.
- [85] Morselli, D.; Messori, M.; Bondioli, F. Poly(methyl methacrylate)-TiO₂ nanocomposite obtained by non-hydrolytic sol-gel synthesis. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*(20), 6609–6617.
- [86] Garnweitner, G.; Antonietti, M.; Niederberger, M. Nonaqueous synthesis of crystalline anatase nanoparticles in simple ketones and aldehydes as oxygen-supplying agents. *Chem. Commun.* **2005**, (3), 397–399.
- [87] Hamden, Z.; Bouattour, S.; Ferraria, A.M.; Ferreira, D.P.; Vieira Ferreira, L.F.; Botelho do Rego, A.M.; Boufi, S. In situ generation of TiO₂ nanoparticles using chitosan as a template and their photocatalytic activity. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2016**, *321*, 211–222.
- [88] Pande, K.; Mehrotra, R. Titanium Salts of Mono-Carboxylic Acids .2. Reaction of Titanium Isopropoxide and Ethoxide with Acetic Anhydride. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *290*(1–2), 95–100.
- [89] Judeinstein, P.; Sanchez, C. Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary. *J Mater Chem* **1996**, *6*(4), 511–525.
- [90] Mutin, P.H.; Guerrero, G.; Vioux, A. Organic–inorganic hybrid materials based on organophosphorus coupling molecules: from metal phosphonates to surface modification of oxides. *Comptes Rendus Chim.* **2003**, *6*(8), 1153–1164.
- [91] Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Froeba, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2006**, *45*(20), 3216–3251.
- [92] Nicole, L.; Laberty-Robert, C.; Rozes, L.; Sanchez, C. Hybrid materials science: a promised land for the integrative design of multifunctional materials. *Nanoscale* **2014**, *6*(12), 6267–6292.
- [93] Li, Y.J.; Whittingham, M.S. Hydrothermal synthesis of new metastable phases: preparation and intercalation of a new layered titanium phosphate. *Solid State Ion.* **1993**, *63–65*, 391–395.
- [94] Silbernagel, R.; Martin, C.H.; Clearfield, A. Zirconium(IV) Phosphonate-Phosphates as Efficient Ion-Exchange Materials. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*(4), 1651–1656.
- [95] Sheikh, J.A.; Bakhmutov, V.I.; Clearfield, A. Layered metal(IV) phosphonate materials: Solid-state H-1, C-13, P-31 NMR spectra and NMR relaxation. *Magn. Reson. Chem.* **2018**, *56*(4), 276–284.

- [96] Konar, S.; Clearfield, A. Synthesis and characterization of high nuclearity iron(III) phosphonate molecular clusters. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*(13), 5573–5579.
- [97] Clearfield, A.; Stynes, J.A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*(1), 117–129.
- [98] Tsai, T.-Y.; Wu, Y.-J.; Hsu, F.-J. Synthesis and properties of epoxy/layered zirconium phosphonate (Zr-P) nanocomposites. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*(5–6), 1379–1382.
- [99] Alberti, G.; Costantino, U.; Allulli, S.; Tomassini, N. Crystalline $Zr(R-PO_3)_2$ and $Zr(R-OPO_3)_2$ compounds (R = organic radical): A new class of materials having layered structure of the zirconium phosphate type. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*(6), 1113–1117.
- [100] Cao, G.; Hong, H.G.; Mallouk, T.E. Layered metal phosphates and phosphonates: from crystals to monolayers. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*(9), 420–427.
- [101] Clearfield, A.; Smith, G. Crystallography and Structure of Alpha-Zirconium Bis(monohydrogen Orthophosphate) Monohydrate. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*(3), 431-+.
- [102] Alberti, G.; Casciola, M.; Costantino, U.; Vivani, R. Layered and pillared metal(IV) phosphates and phosphonates. *Adv. Mater.* **1996**, *8*(4), 291–303.
- [103] Alberti, G.; Costantino, U.; Dionigi, C.; MurciaMascaros, S.; Vivani, R. Layered and pillared zirconium phosphate-phosphonates and their inclusion chemistry. *Supramol. Chem.* **1995**, *6*(1–2), 29–40.
- [104] Clearfield, A.; Wang, J.D.; Tian, Y.; Stein, E.; Bhardwaj, C. Synthesis and Stability of Mixed Ligand Zirconium Phosphonate Layered Compounds. *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*(2), 275–289.
- [105] Medoukali, D.; Mutin, P.H.; Vioux, A. Synthesis and characterization of microporous pillared α -zirconium phosphate–biphenylenebis(phosphonate). *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*(10), 2553–2557.
- [106] Wu, H.; Liu, C.; Yang, Y.; Chen, J.; Chang, P.; Chen, Y. Starch-based nanocomposites reinforced with layered zirconium phosphonate. *Polym. Compos.* **2010**, *31*, 1938–1946.
- [107] Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; Mutin, P.H.; Sarlin, L.; Vioux, A. Nonhydrolytic sol-gel routes to layered metal(IV) and silicon phosphonates. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*(8), 1827–1833.
- [108] Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; Mutin, P.H.; Sarlin, L.; Vioux, A. Nonhydrolytic sol-gel routes to layered metal(IV) and silicon phosphonates. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*(8), 1827–1833.
- [109] Maxwell, J.C. *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Cambridge University Press: Cambridge, **2010**.
- [110] Nielsen, L.E. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems. *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* **1967**, *1*(5), 929–942.
- [111] Bharadwaj, R.K. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules* **2001**, *34*(26), 9189–9192.
- [112] Bharadwaj, R.K. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules* **2001**, *34*(26), 9189–9192.

[113] Picard, E.; Gerard, J.-F.; Espuche, E. Reinforcement of the Gas Barrier Properties of Polyethylene and Polyamide Through the Nanocomposite Approach: Key Factors and Limitations. *Oil Gas Sci. Technol.-Rev. Ifp Energ. Nouv.* **2015**, *70*(2), 237–249.

[114] Jacquelot, E.; Espuche, E.; Gerard, J.F.; Duchet, J.; Mazabraud, P. Morphology and gas barrier properties of polyethylene-based nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B-Polym. Phys.* **2006**, *44*(2), 431–440.

[115] Compton, J.; Thompson, D.; Kranbuehl, D.; Ohl, S.; Gain, O.; David, L.; Espuche, E. Hybrid films of polyimide containing in situ generated silver or palladium nanoparticles: Effect of the particle precursor and of the processing conditions on the morphology and the gas permeability. *Polymer* **2006**, *47*(15), 5303–5313.

CHAPITRE 2

Non-hydrolytic sol-gel synthesis of
polypropylene/TiO₂ composites by
reactive extrusion

Objectifs

L'objectif principal de ces travaux est la synthèse *in situ* de charges inorganiques par voie sol-gel non-hydrolytique dans le polymère fondu. Dans ce but, une première étape nécessaire est la sélection des réactifs dont l'utilisation sera compatible avec les conditions de synthèse en voie fondu. Pour pouvoir être transposées en extrusion réactive, les réactions doivent répondre à un certain nombre de critères, à savoir :

- Une réactivité des précurseurs inorganiques suffisante pour obtenir un degré de condensation satisfaisant en un temps de réaction court (quelques minutes en extrusion réactive) et adaptée à la température de mise en forme du polymère
- L'absence de composés halogénés. En effet, à ces températures, ces derniers pourraient avoir un impact négatif sur le polymère (pro-dégradation) et sur les appareils (corrosion)
- L'absence de composés toxiques pour la sécurité des opérateurs

Afin de sélectionner les réactions sol-gel non-hydrolytiques répondant au mieux à ces critères, des expériences en milieu modèle ont été menées par nos partenaires à Montpellier. Par rapport à la littérature disponible sur l'élaboration *in situ* de nanocomposites, notamment les travaux effectués en extrusion réactive et présentés dans le chapitre bibliographique, le système polymère/charges que nous avons décidé d'étudier en priorité est le système polypropylène/dioxyde de titane. Le solvant utilisé pour réaliser les premières expériences est le squalane, choisi pour sa structure chimique proche de celle du polypropylène. Parmi toutes les réactions sol-gel non-hydrolytiques testées pour la synthèse de dioxyde de titane, la voie « anhydride » entre l'isopropoxyde de titane et l'anhydride acétique a semblé la mieux adaptée pour la transposition en voie fondu puisqu'elle répond à tous les critères cités plus haut.

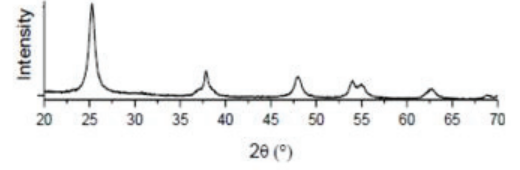
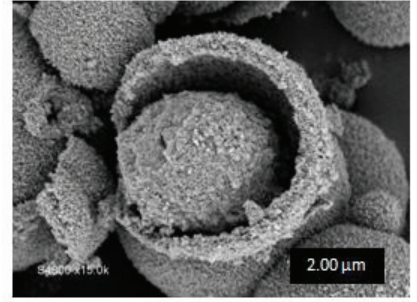
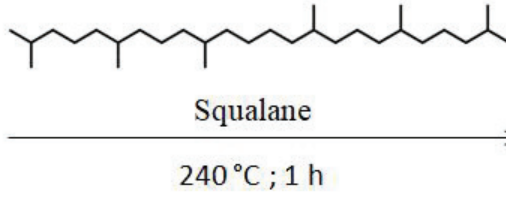
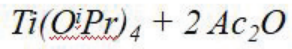
Les résultats présentés dans ce chapitre ont pour premier objectif de démontrer la faisabilité de la transposition du procédé SGNH en extrusion réactive, comme « preuve de concept ». La synthèse entre l'isopropoxyde de titane et l'anhydride acétique dans le squalane à 240 °C pendant 1 heure conduit à la formation de nanoparticules de TiO₂ sous forme anatase. Les mêmes réactifs ont ensuite été utilisés pour synthétiser des charges de TiO₂ avec succès dans la matrice polymère en extrusion réactive. Bien que le temps de séjour dans l'extrudeuse ne soit que de quelques minutes, un degré de condensation de 79 % a été atteint. Des observations en microscopies électroniques à balayage et en transmission ont permis de mettre en évidence la présence de charges

micrométriques dispersées dans la matrice polypropylène, avec une faible compatibilité entre la matrice et les charges.

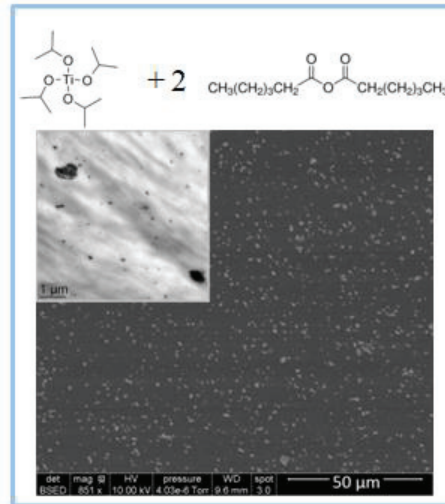
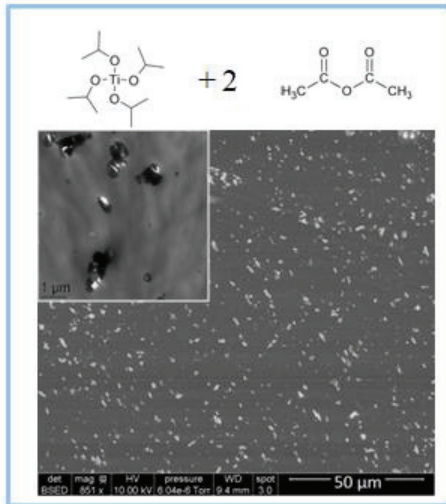
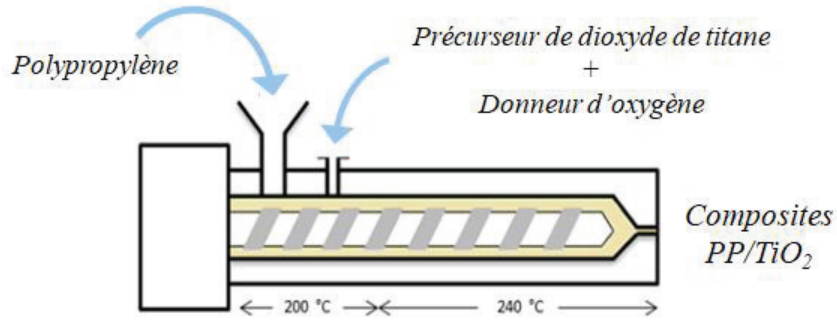
Dans un second temps, afin d'améliorer les interactions charges-matrice et ainsi améliorer l'état de dispersion des charges, un autre précurseur inorganique et/ou un autre donneur d'oxygène ont été utilisés, le tetrakis 2-ethylhexyl orthotitanate et l'anhydride hexanoïque respectivement. Ces deux réactifs possèdent des chaînes alkyles plus longues que l'isopropoxyde de titane et l'anhydride acétique, ce qui devrait favoriser les interactions avec la matrice polypropylène. Ainsi, de nouveaux composites ont été synthétisés par voie fondu. Le mécanisme de réaction a pu être confirmé grâce à l'analyse des sous-produits récupérés par un système d'extraction par tirage sous pression réduite lors de la synthèse. Il a été montré que le choix du donneur d'oxygène a une influence importante sur la taille des charges synthétisées. Les résultats obtenus montrent que l'utilisation de l'anhydride hexanoïque avec l'isopropoxyde de titane permet d'améliorer les interactions charges-matrice et permet également d'obtenir des charges avec une taille moyenne inférieure au micromètre. Le schéma ci-après illustre la méthodologie suivie dans ce chapitre.

Ce chapitre a été soumis sous forme d'article au journal *Materials Chemistry and Physics* en février 2020.

Milieu modèle



Milieu fondu



Abstract

An original way to synthesize polypropylene/titanium dioxide (PP/TiO₂) composites combining non-hydrolytic sol-gel chemistry and reactive extrusion is reported. The non-hydrolytic sol-gel reaction between a titanium alkoxide and an anhydride at 240 °C was first evaluated and optimized in an alkane liquid medium. TiO₂ is present essentially in crystalline anatase form when synthesized in squalane with domain size around 10 nm. Based on these encouraging results, the synthesis was adapted to reactive extrusion that means at high temperature in molten viscous polypropylene and for short reaction times (few minutes maximum). The proof of concept was evidenced through the formation of amorphous TiO₂ domains of size around 1 μm within the polymer matrix from the reaction between titanium isopropoxide as titanium dioxide precursor and acetic anhydride as oxygen donor. To optimize the polymer/filler interface, titanium dioxide precursors and oxygen donors with different alkyl chain lengths were evaluated. Hexanoic anhydride as substituent of acetic anhydride and titanium tetrakis 2-ethylhexyloxide as substituent of titanium isopropoxide were used. Oxygen donor's contribution appears to be dominant for the nanocomposite morphology. PP/TiO₂ composite synthesized from the reaction between titanium isopropoxide and hexanoic anhydride shows the narrowest TiO₂ particles diameter distribution with mean particles size around 700 nm.

I. Introduction

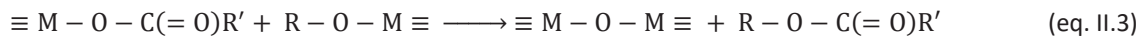
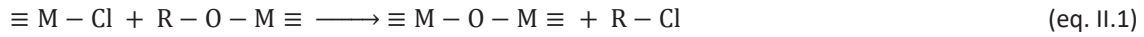
Organic/inorganic hybrids and nanocomposite materials have drawn considerable attention due to their potential to enhance structural and functional properties of polymer based systems. The key parameter for such improvement is the controlled dispersion of inorganic nanofillers. Indeed, when well-dispersed, a small amount of inorganic fillers with size at the nanometer scale can significantly improve the composite materials properties, such as mechanical performance,^[1] flame retardance,^[2] or gas permeability.^[3]

The common way to elaborate nanocomposites is the “top-down” approach, i.e. the dispersion of preformed nanometer size fillers into the polymer. These fillers usually consist of elementary nanoparticles forming agglomerates with dimensions up to the micrometer scale. To obtain dispersion at the nanometer scale, interactions between fillers must be broken by

thermomechanical strain. Moreover modification of the filler and/or the polymer matrix must often be carried out to promote filler/matrix interactions.^[4,5] Despite these approaches, dispersion of individual nanofillers is often difficult to reach; particularly in the case of hydrophilic oxide nanofillers and hydrophobic polymers such as polyolefins because of their poor compatibility. In addition, another obstacle to the development of nanocomposites is the increasing concerns about the nanofillers manipulation.^[6] To overcome these limitations, a “bottom-up” approach has been developed during the past twenty years, combining reactive extrusion and sol-gel chemistry.^[7] Up to now, this approach has been exclusively centered on the hydrolytic sol-gel process. Several works have shown the possibility for example to generate *in situ* titanium dioxide nanofillers in PP matrix.^[8,9] Kaneko *et al.*^[8] proposed a strategy to synthesize PP/TiO₂ nanocomposites based on a catalyzed *in situ* sol-gel reaction during melt mixing. More specifically, PP/TiO₂ nanocomposites were obtained by melt mixing PP powder preliminarily impregnated with different titanium alkoxides (titanium n-butoxide, titanium ethoxide or titanium isopropoxide) and a catalytic component (bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacate or citric acid). The dispersion of the obtained nanofillers with size below 10 nm required a 6h impregnation time and the presence of the catalytic component. Another study dedicated to PP/TiO₂ synthesis by *in situ* sol-gel chemistry has been conducted by Bounor-Legaré *et al.*^[9,10]. They demonstrated the influence of water incorporated during reactive extrusion on the final nanocomposite morphologies. Titanium n-butoxide was incorporated in the molten PP during extrusion performed at 200 °C. Without water incorporation, the formation of small titanium oxo-organo clusters was favoured, creating an inorganic network consisted of nanometric fillers in the matrix. A post-treatment consisting in the immersion of the obtained PP/TiO₂ nanocomposite in water at 80°C for 72h allowed achieving a better conversion rate, superior to 95 %. Fillers diameter obtained after the post-treatment remained less than 10 nm. It was shown that the addition of water in the extruder at high temperature allowed also enhancing the conversion rate of sol-gel reactions and the condensation degree of TiO₂ fillers but favored nanofillers agglomeration. The size of these agglomerates was approximately 200 nm. The surface of such inorganic phases presented hydroxyl groups and had consequently a poor compatibility with the hydrophobic polypropylene matrix.

Non-hydrolytic sol-gel (NHSG) process has been extensively studied during the past thirty years and can overcome some limitations of aqueous process, including the bad dispersion of fillers in an organic medium.^[11] Specificities of the NHSG chemistry are the use of an organic oxygen donor instead of water and the ability to control the shape and the size of nanoparticles.^[12] The NHSG process takes place in non-aqueous media and is based on thermoactivated reactions between a metal oxide or a silica precursor and an oxygen donor other than water. NHSG routes to oxides have

been extensively studied and reviewed.^[13,14] Three main routes can be highlighted: the alkyl halide elimination route involves the condensation between metal alkoxides and metal halides (eq. II.1), the ether elimination route is a reaction between two metal alkoxides (eq. II.2) and finally the ester elimination process involves the reaction between metal carboxylates and metal alkoxides (eq. II.3).



One of the most widely explored approaches to synthesize titanium dioxide nanoparticles is the use of metal halides as precursor via an alkyl halide elimination route. Trentler *et al.*^[15] were the first to describe the synthesis of crystalline anatase nanoparticles based on the reaction of titanium tetrachloride with titanium isopropoxide Ti(OⁱPr)₄ in trioctylphosphine oxide/heptadecane at 300 °C. The reaction was completed within 5 min and led to the formation of anatase nanoparticles with crystalline domains under 10 nm in diameter. Niederberger *et al.*^[16] synthesized anatase nanoparticles from the reaction between titanium tetrachloride and benzyl alcohol at 60 or 100 °C for 8h followed by an aging of several days. Recently, Wang *et al.*^[17] described the synthesis of mesoporous TiO₂ by reaction between Ti(OⁱPr)₄ and acetic anhydride (Ac₂O) at 200 °C for 12 hours. Many publications relate the synthesis of TiO₂ nanoparticles in solvent medium but up to now only a few studies have focused on the *in situ* synthesis of particles by NHSG process in a polymer matrix. Morselli *et al.*^[18] *in situ* synthesized poly(methyl methacrylate)-TiO₂ nanocomposite by a non-hydrolytic sol-gel reaction between titanium tetrachloride and benzyl alcohol. The polymer matrix was dissolved in benzyl alcohol at 70 °C and then titanium dioxide precursor was added at room temperature. After 15 minutes, the solution was heated at 70 or 100 °C for 24h. Well-distributed spherical anatase particles of about 30 nm were obtained.

To the best of our knowledge, the use of NHSG in molten polymers during an extrusion process remains unexplored in the literature. The aim of this article is thus to propose a novel route to generate TiO₂ nanofillers in a bottom-up approach combining NHSG reactions and reactive extrusion. For that goal, syntheses of TiO₂ particles were first performed at 240 °C for 1 hour from titanium isopropoxide and acetic anhydride (Ac₂O) in a model apolar liquid medium in order to evaluate the reactivity. Reactions were then transposed into molten polymer medium to synthesize PP/TiO₂ composites for an expected filler concentration of 5 wt %. Then, in order to improve the dispersion state of synthesized TiO₂ fillers in the hydrophobic polymer matrix, another titanium

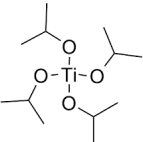
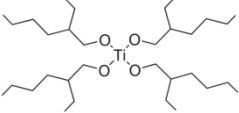
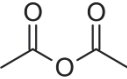
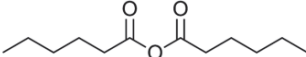
dioxide precursor and an anhydride with longer alkyl chains than Ac₂O were investigated. By-products of NHSG reactions were studied and morphology and linear viscoelastic behavior of composites were investigated in order to evaluate the influence of the different reactants on fillers size and dispersion.

II. Experimental part

1. Chemicals

The polypropylene (PP « Moplen HP500N ») used in this work was provided by LyonDellBasell. The melt flow rate at 230 °C/2,16 kg is of 12 g 10 min⁻¹. Squalane (98 %) was purchased from Alfa Aesar. TiO₂ Aeroxide P25 nanoparticles with primary particle size of about 21 nm were purchased from Sigma Aldrich and used to prepare PP/TiO₂ nanocomposite reference. The structure of the reactants used to *in situ* synthesize the TiO₂ nanofillers are presented in Table 1. Titanium (IV) isopropoxide (Ti(OⁱPr)₄) 97 %, tetrakis 2-ethylhexyl orthotitanate Ti(2-OEtHex)₄ 97 % and hexanoic anhydride (Hex₂O₃) 97 % were purchased from ABCR. Acetic anhydride (Ac₂O) ≥99 % was purchased from Carlo Erba. All chemicals were used without further purification. Some of their properties are depicted in Table II.1.

Table II.1 - Structure and selected properties of titanium dioxide precursors and anhydrides

	Titanium isopropoxide Ti(O ⁱ Pr) ₄	Tetrakis 2-ethylhexyloxyde orthotitanate Ti(2-OEtHex) ₄	Acetic anhydride Ac ₂ O	Hexanoic anhydride Hex ₂ O ₃
Chemical structure				
Molar mass (g mol ⁻¹)	284.22	564.75	102.09	214.30
Boiling point (°C)	232	248	140	250

2. TiO₂ synthesis in squalane

All syntheses were carried out in a glovebox under argon atmosphere (<10 ppm of water and O₂). Ti(OⁱPr)₄ (1.57 g, 5.5 mmol), Ac₂O (1.12 g, 11.0 mmol) and squalane (10 mL, 8.1 g) were mixed in a stainless-steel digestion vessel equipped with a PTFE (polytetrafluoroethylene) lining (23 mL). Then, the sealed autoclave was heated in an oven at 240 °C for 1 h under autogenous pressure. The temperature has been chosen according to extrusion process temperature. After this reaction step, the resulting white precipitate was washed with CHCl₃ (30 mL, 5 times) and then acetone (30 mL, 5 times). The precipitate was dried under vacuum at room temperature and then ground into a fine white powder.

3. TiO₂ synthesis in molten polypropylene

A PP/TiO₂ nanocomposite reference with 5 wt % of fillers was prepared in an internal mixer by incorporating commercial TiO₂ in molten polypropylene at 200 °C for 5 minutes then at 240 °C for 10 minutes. The rotor speed was set at 50 rpm.

The other composite materials were prepared using a co-rotating twin screw extruder (Leistritz ZSE18, D = 18 mm, L/D = 60). Screw profile is represented in Figure II.1. It is composed of conveying elements, a reverse element for the PP melting before reactants incorporation, kneading and mixing elements, a second reverse element before the extraction of by-products by vacuum pumping and finally a conveying zone before the die exit. The screw speed was set at 100 rpm. Temperature of each block can be adjusted independently. Polypropylene was incorporated in the block 0 (B0 in Figure II.1) at 200 °C at a feed rate $Q = 1 \text{ kg h}^{-1}$. For the reaction between Ti(2-OEtHex)₄ and hexanoic anhydride (Table II.2), hexanoic anhydride was injected in the block 2 and Ti(2-OEtHex)₄ in the block 3 using liquid pumps. As titanium isopropoxide and acetic anhydride are very sensitive to hydrolysis, for their use in reactive extrusion, these reactants were pre-mixed in a Schlenk tube under argon at room temperature for 1 h before their introduction in the block B2 (B2 in Figure II.1). After introduction of the reactants into the molten PP, the temperature was increased up to 240 °C from the block 4. A vacuum pumping system was set up (B10 in Figure II.1) in order to extract by-products. Sample was collected at die exit and cooled under air flow. A hydrolytic reference was prepared by incorporating only the titanium dioxide precursor Ti(OⁱPr)₄ in the block 2 in order to confirm that precursor hydrolysis is negligible in comparison with NHSG reaction. All discussed reactions conditions are summarized in Table II.2. Mass quantities of introduced reactants were

calculated to theoretically obtain 5 wt% of TiO₂ in the final PP-based composite, assuming that the reaction is complete. Boiling points (bp) of expected by-products and temperature of the block B10 are also given in the Table II.2.

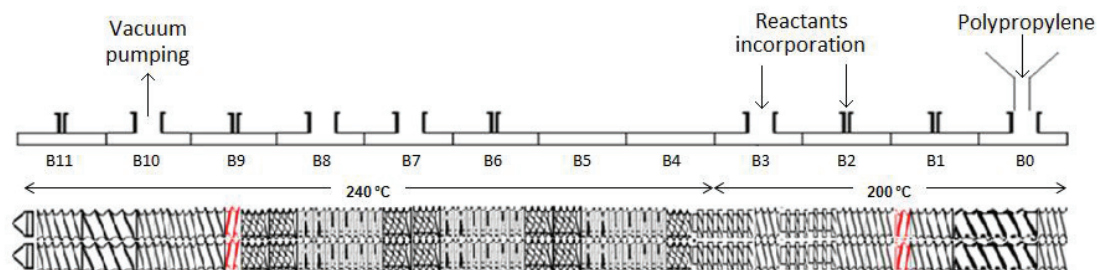


Figure II.1 - Screw profile and localization of injection and by-products extraction points

Table II.2 - Reaction conditions for the synthesis by reactive extrusion of PP/TiO₂ composites from different reactants and expected reaction by-products

Sample	Precursor	O-donor ^a	Pre-mixing strategy	Expected by-product	Expected by-product boiling point (°C)	Temperature of B10 block (°C)
Hydrolytic reference	Ti(O ⁱ Pr) ₄	/	/	/	/	240
Ti(O ⁱ Pr) ₄ -Ac ₂ O	Ti(O ⁱ Pr) ₄	Ac ₂ O	Yes	Isopropyl acetate	90	240
Ti(OEtHex) ₄ -Ac ₂ O	Ti(2-OEtHex) ₄	Ac ₂ O	Yes	2-ethylhexyl acetate	199	240
Ti(O ⁱ Pr) ₄ -Hex ₂ O ₃	Ti(O ⁱ Pr) ₄	Hex ₂ O ₃	Yes	Isopropyl hexanoate	172	240
Ti(OEtHex) ₄ -Hex ₂ O ₃	Ti(2-OEtHex) ₄	Hex ₂ O ₃	No	2-ethylhexyl hexanoate	265	280

^a 2 equivalents relative to the precursor

Two cases can be encountered depending on the boiling point of by-products. Either all by-products can be removed from the composite thanks to vacuum pump degassing (mainly for by-products presenting the lowest boiling points), or residual by-products may remain in the composite (due to their high boiling point). In this last case, the remaining by-product has been extracted by Soxhlet extraction. The solvent used was ethyl acetate and the extraction took place at 110 °C for 72 h.

4. Characterization techniques

¹H NMR spectroscopy analyses of the reaction medium were realized with samples in solution in deuterated chloroform (CDCl₃) using a Bruker Avance III 400 MHz spectrometer.

Thermogravimetric analyses (TGA) of polymer and extruded composites were performed with the TA Q600 of TA Instruments. All the experiments were carried out under helium atmosphere at the flow rate of 60 mL min⁻¹. Samples were heated from room temperature up to 600 °C with a heating rate of 10 °C min⁻¹.

Reactants and by-products present in composites were identified by coupling techniques based on thermal desorption analysis (TDA), gas chromatography (GC) and mass spectroscopy (MS). TDA experiments were performed with a Turbo Matrix 350 instrument of Perkin Elmer under an inert helium atmosphere at the flow rate of 1 mL min⁻¹. Nanocomposite samples were heated to 200 °C and the temperature was maintained for 10 min. The released volatiles were transferred to a gas chromatograph Clarus 680 of Perkin Elmer and a mass spectrometer Clarus SQ 8T of Perkin Elmer. Liquid extracted by-products were analyzed by GC-MS coupling, with the same equipment than mentioned before.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out using a PHI Quantera SXM spectrometer with a non-monochromatized AlK α source. XPS spectra were collected at 45 ° take-off angle between the sample and the analyzer. The deconvolution of the spectra was carried out using Multipak (PHI) software. Analyses were operated at energy of 280 eV for survey spectra and 140 eV for high resolution spectra.

The powder X-ray diffraction (XRD) pattern of TiO₂ particles synthesized in solvent medium was collected with a PANalytical X'Pert Pro MPD diffractometer using Cu K α radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Data were collected from 15° to 70° in order to evidence the formation of nanocrystals. The crystalline structure of PP/TiO₂ composites was analyzed with the same equipment on composites ground to fine powder. Data were collected from 5° to 50° in order to obtain the whole XRD pattern of polypropylene or from 1° to 6 ° to provide spectra at low angles.

Raman spectroscopy analyses were also conducted to investigate the amorphous or crystalline nature of TiO₂ particles synthesized in molten polypropylene and in the last case, it allows determining the type of crystalline structure. Raman spectra were obtained with a Horiba Jobin Yvon LabRAM ARAMIS spectrometer equipped with a CCD detector cooled by a Peltier module. Two lasers have been used: 473 nm and 633 nm.

The Scanning Electron Microscopy (SEM) images of TiO₂ particles synthesized in alkane medium were obtained with a Hitachi S-4800 electron microscope by secondary electron detection mode. The Scanning Electron Microscopy (SEM) observations of PP/TiO₂ composites were performed on a FEI Quanta 250 FEG microscope with a voltage of 10 kV by backscattered electron analysis in

order to reach a good contrast between polymer matrix and titanium dioxide fillers. The Transmission Electron Microscopy (TEM) observations were performed on a Philips CM120 microscope with an accelerate voltage of 120 kV. Ultrathin sections were made using a Leica cryo-ultramicrotome equipped with a diamond knife at a temperature of -110 °C. The thickness of sections is about 80 nm. Fillers diameters were determined using the Image J software.

Rheological behaviors of the PP matrix and nanocomposites were analyzed in order to investigate the *in situ* generated fillers effect on the linear viscoelastic behavior of nanocomposites. Measurements were performed in the linear dynamic mode of shearing on a rheometer ARES G2 of TA Instruments. Parallel plate geometry with a diameter of 25 mm was used. Analyses were carried out at 200 °C under nitrogen atmosphere to prevent thermo-oxidative degradation of the samples. A constant deformation ($\gamma = 5\%$) was chosen in the linear viscoelastic region and experiments were performed in the frequency range $10^{-2} < \omega \text{ (rad s}^{-1}\text{)} < 5 \cdot 10^2$.

Size exclusion chromatography (SEC) analyses were performed on polypropylene and composites ground to fine powder with a Viscotek-Malvern Instrument equipped with a triple detector consisting of a refractive index detector, a viscosimeter and a light scattering detector, with a right-angle light scattering detector (90 °) and a low-angle light scattering detector (7 °). Polymer was dissolved in 1,2,4 trichlorobenzene at 150 °C and was injected in Waters Styragel HT6E columns at a flow rate of 1 mL min⁻¹. The injection volume was 200 μ L.

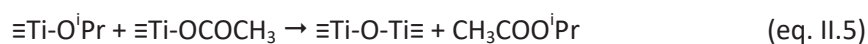
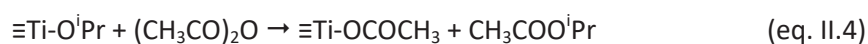
III. Results and discussion

1. Non-hydrolytic sol-gel synthesis of TiO₂ in a model medium

The first objective of this work was to demonstrate the feasibility of the NHSG reaction in conditions as close as possible to extrusion process ones. To meet the specific conditions of reactive extrusion, NHSG reaction needs to be effective at high temperature. Furthermore, residence time in an extruder is a few minutes, so selected inorganic precursors and oxygen donors should be reactive enough to obtain a sufficiently high degree of condensation. Although the use of titanium halide is the most explored route in conventional approaches, the use of this inorganic precursor is not possible in reactive extrusion because of problems related with corrosion of the extruder barrel. Wang and his colleagues^[17] found that the reaction between Ti(OiPr)₄ and acetic anhydride in stoichiometric conditions at 200 °C led after 12 h to mesoporous TiO₂ in high yields. Based on this work, titanium alkoxides were selected as inorganic precursors and anhydrides as oxygen donors,

taking into account the specificities of reactive extrusion. A temperature of 200 °C is suitable for reaction in molten polypropylene but 12 hours is an extremely long reaction time in comparison with the residence time in an extruder (few minutes). Thus, in this part dedicated to the study of reaction in model medium, the reaction temperature was fixed at 240 °C in order to reduce the reaction time.

The reaction between the titanium isopropoxide (1 eq.) and the acetic anhydride (2 eq.) leads to the formation of TiO₂ by an ester elimination mechanism in two steps, involving a first step of acetoxylation (eq. II.4) and a second step of condensation (eq. II.5).^[17] The formed ester is the isopropyl acetate (CH₃COOⁱPr).



In order to evaluate the kinetic of the first reaction step, Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O were mixed without solvent. According to the ¹H NMR analysis of the reaction medium in CDCl₃ (Figure II.2), the acetoxylation reaction is complete after 10 minutes of mixing at room temperature. Actually, there is no trace of acetic anhydride (characteristic signal at δ = 2.22 ppm), only the presence of isopropyl acetate. Characteristic signals at δ = 1.11 ppm (1), δ = 1.89 ppm (3) and δ = 4.86 ppm (2) are attributed to H atoms of isopropyl acetate in Figure II.2. Signal at around 2 ppm arises from acetate groups forming bonds with Ti atoms and signal at 1.15 ppm arises from isopropoxide groups linked to Ti atoms.

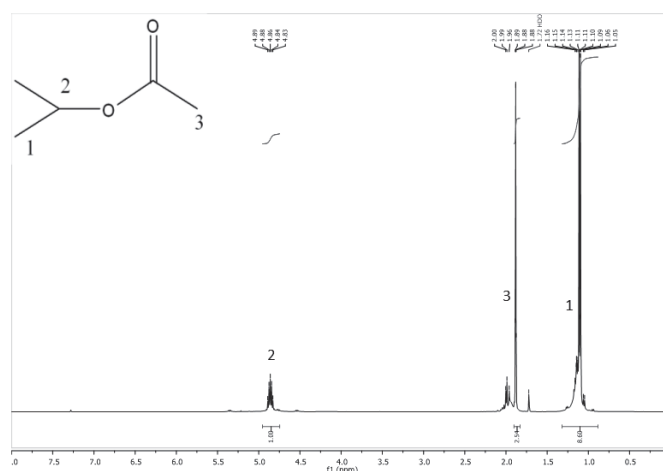


Figure II.2 - ¹H NMR spectrum in CDCl₃ of the reaction medium obtained from mixing stoichiometric quantities of Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O for 10 minutes at room temperature

The reaction was carried out at 240 °C for 1 h in squalane, an apolar solvent chosen as model medium of the polyolefin. The white precipitate obtained after the reaction in squalane was washed and dried at room temperature. The average yield of recovered product is around 85 % in regard to the expected one. The obtained powder is constituted of TiO₂ particles with some residual acetate or isopropyl groups on surface.

SEM images of the resulting powder (Figure II.3) show elongated primary nanoparticles with diameters inferior to 10 nm assembled to form spherical secondary particles of a few micrometers. These results are similar to those of Wang *et al.*^[17] for the TiO₂ synthesis in squalane at 200 °C for 12 h.

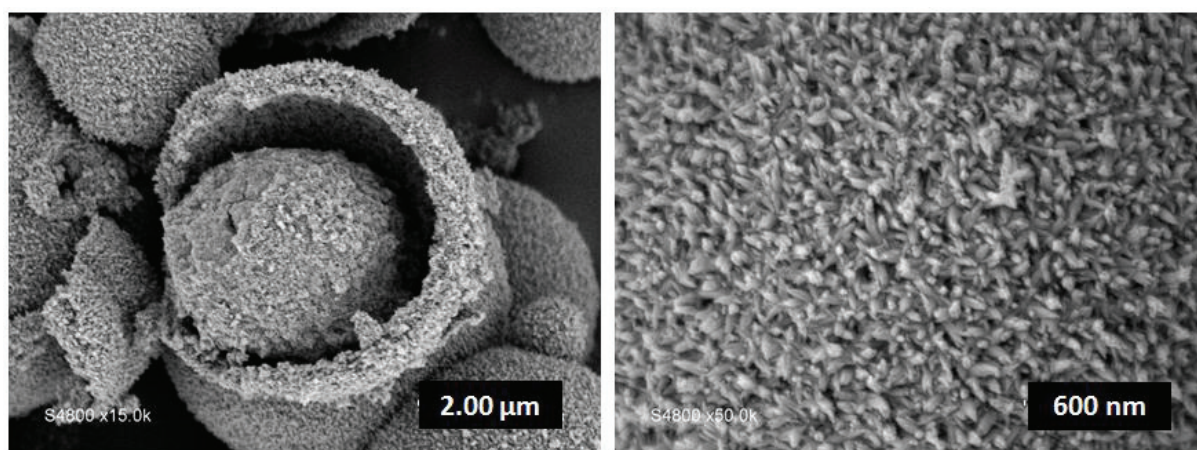


Figure II.3 - SEM images of TiO₂ particles synthesized from NHSG reaction between Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O in squalane at 240 °C for 1 h

The XRD pattern of the TiO₂ powder is presented in Figure II.4 and shows the presence of signals at 25.3°, 37.8° and 47.9° corresponding respectively to (101), (004) and (200) crystal planes of anatase form of TiO₂ (JCPDS 21-1272).^[19] The intense and narrower (004) reflection compared to the (200) reflection confirms the presence of anisotropic nanoparticles elongated along the c-axis. The non-hydrolytic sol-gel synthesis between Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O provides at 240 °C for 1 h an efficient route to synthesize anatase TiO₂ in an apolar solvent.

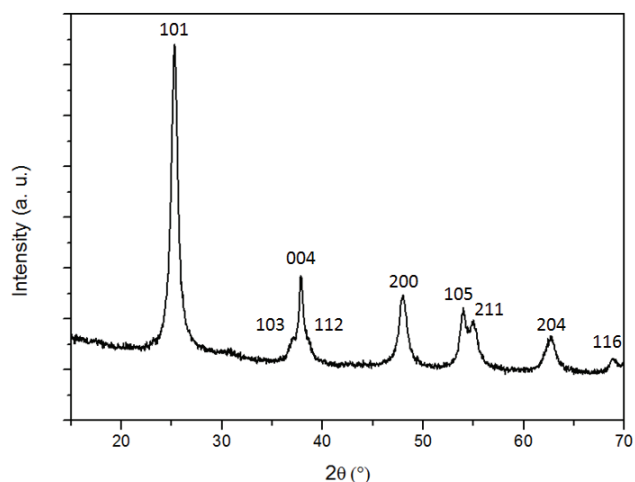


Figure II.4 - Powder XRD pattern of TiO₂ particles synthesized from NHSG reaction between Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O in squalane at 240 °C for 1 h

This study in squalane medium indicated that the non-hydrolytic acetic anhydride route allowed preparing TiO₂ particles in a short time if the reaction temperature was increased to 240 °C. This point is essential for considering the non-hydrolytic synthesis of TiO₂ *in situ* in a molten polymer medium.

2. Non-hydrolytic sol-gel synthesis of TiO₂ in molten polypropylene

i. Nanocomposites based on Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O as TiO₂ precursors

The aim of this part is to demonstrate the possibility to transpose the NHSG reaction based on Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O realized previously in a liquid alkane medium at 240 °C for 1 hour to a molten polymer medium in the same range of temperature (the melting point of polypropylene is 160 °C) but for shorter reaction time. Actually, the reaction time in an extruder is few minutes. The experimental conditions are reported in Table II.2 line 2 and Figure II.1.

The formation of TiO₂ fillers was first demonstrated by electron microscopy analyses and a comparison with the morphology of the PP/TiO₂ nanocomposite reference was done. On the SEM images of the PP/TiO₂ nanocomposite reference (Figure II.5(a)) and the extrudates Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O (Figure II.5(b)), the bright areas represent the TiO₂ fillers. The nanocomposite reference exhibits some fillers aggregates of few micrometers but the majority of fillers is assembled in smaller well-dispersed aggregates, which are also visible on the TEM image of this sample (Figure II.5(c)). For the Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite, it appears that fillers are well-distributed. The Feret's diameter distribution

of observed fillers was determined with the Image J software, on the SEM images of PP/TiO₂ composites. The mean diameter of aggregates in the PP/TiO₂ nanocomposite reference is about 670 nm. For the *in situ* synthesized Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite, the mean size is about 1 μm. Finally, the TEM image of Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite (Figure II.5(d)) highlights the presence of smaller fillers, less than 100 nm in diameter, not included in the mean diameter calculation.

In order to check that formed fillers are not the result of the hydrolysis-condensation reactions of Ti(OⁱPr)₄, TEM micrograph of the hydrolytic reference (Table II.2 line 1) (Figure II.5(e)), is compared with the TEM micrograph of the extrudate Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O. No fillers are observed at this scale in the hydrolytic reference sample, meaning that hydrolytic sol-gel reaction of Ti(OⁱPr)₄ is insignificant in comparison with non-hydrolytic sol-gel expected reaction between Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O in the present processing conditions.

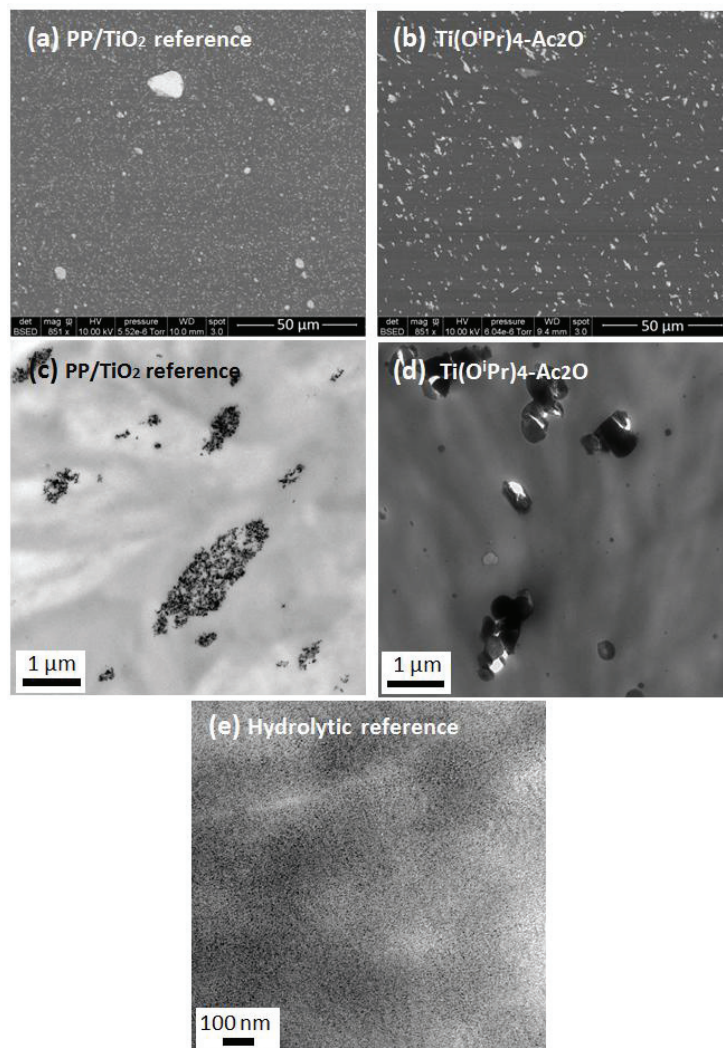


Figure II.5 - SEM images of (a) PP/TiO₂ nanocomposite reference (5 wt %) and (b) Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite synthesized by reactive extrusion (5 wt %) ; TEM images of (c) PP/TiO₂ nanocomposite reference (5 wt %), (d) Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite synthesized by reactive extrusion (5 wt %) and (e) hydrolytic reference from the incorporation of Ti(OⁱPr)₄ in molten polypropylene

As the *in situ* formation of TiO₂ fillers from the non-hydrolytic sol-gel reaction between Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O in the polypropylene matrix is validated, the next step will focus on the analysis of the reaction by-products, the extent of reaction, the condensation degree determined by XPS analysis and finally the fillers structure (amorphous or crystalline) elucidated by Raman and XRD spectroscopy.

During the synthesis by reactive extrusion of Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite, no by-products were recovered thanks to the vacuum pumping system. Moreover TDA-GC-MS coupling analysis (Figure II.S1 in SI) indicates that there are no remaining by-products in the composite. The only detectable signal on the chromatograph is the water present in the helium flow, no trace of isopropyl acetate is detectable. Actually the boiling point of the expected by-product, isopropyl acetate, being 90 °C, it may have been evaporated as soon as created during reactive extrusion at high temperature.

These first analyses were completed by TGA characterization on the extrudates which were compared to the thermograms of the pure polypropylene and reagents, respectively. It can be clearly observed on the thermograms of Figure II.6 that Ac₂O has totally evaporated before 250 °C. For the Ti(OⁱPr)₄, 20 wt% of inorganic residue is observed at high temperature corresponding to the expected rate of TiO₂ fillers formed by calcination. The thermogram of Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite does not display any mass losses before 300 °C, confirming the absence of residual reactants in the composite. The thermogram shows a slight weight loss (1.6 wt %) between 300 and 350 °C, which could arise from the creation of isopropyl acetate due to the condensation reactions of residual groups at the surface of TiO₂ fillers.^[17] The polypropylene degradation typically occurs between 310 and 450 °C.^[20,21] Thermogravimetric analyses of extruded polypropylene and Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite show that the PP degradation takes place in the same temperature range, the degradation seems even started at higher temperature for the composite than for the neat polypropylene. The presence of metal can influence the degradation behavior of the polymer. For example, temperature of polypropylene thermal degradation decreases with the presence of copper.^[22] However, in numerous studies, the presence of TiO₂ fillers allows improving the thermal stability of polypropylene.^[23,24] Finally, the residue value measured at high temperature (above 500 °C) allows determining the amount of inorganic species. It is equal to 5.3 wt % which is in good agreement with the theoretical expected one of 5 wt %.

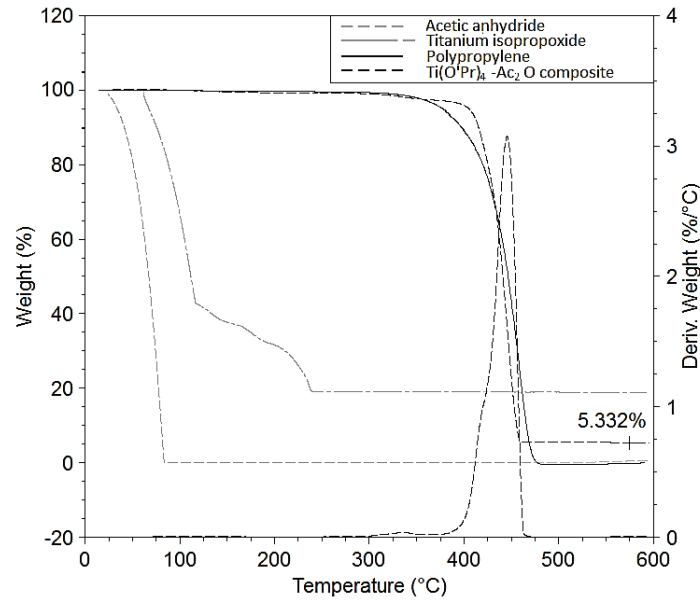


Figure II.6 - TGA thermograms obtained under helium atmosphere of extruded polypropylene, Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O reagents and Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite, heating rate= 10 °C/min

The atomic concentrations of the individual elements were determined by XPS measurements for polypropylene and Ti(OiPr)₄-Ac₂O composite (Table II.3).

Table II. 3 - Atomic composition % according to XPS analysis for polypropylene and in situ synthesized Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite

	C	O	Ti
PP	100	-	-
Ti(O ⁱ Pr) ₄ -Ac ₂ O composite	99.1	0.7	0.2

In the polypropylene reference, the only element found is carbon. Its peak was detected at 285 eV and corresponds to aliphatic carbon C(1s).^[25] In the case of the *in situ* Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite, C, O and Ti were detected, as expected. The ratio between Ti and O is different from the expected ratio of a TiO₂ contribution. Indeed, for a titanium contribution of 0.2 %, the expected oxygen concentration would be of 0.4 %, which is significantly different from the effective oxygen concentration that has been measured: 0.7 %. Three reasons could explain this difference: the measurement uncertainty, the presence of pollution on the composite surface and as expected the presence of some alkoxy and acetoxy groups at the surface of fillers due to an incomplete condensation. In the publication of Bahloul *et al.*,^[26] a PP/anatase TiO₂ composite with 9 wt % of fillers was analyzed by XPS and the chemical composition ratio of the sample (99.6 % C ; 0.3 % O ; 0.1 % Ti) was approximately the same than the results obtained here.

XPS analysis can also provide information about the condensation degree of synthesized titanium dioxide by quantifying Ti-O-Ti bonds in relation to Ti-O-C or Ti-O-H bonds. A detailed analysis of the O(1s) spectrum of the Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite (Figure II.7) allows to determine the different environments of oxygen atoms in the formed nanofillers. The deconvolution of the O(1s) peak showed that two contributions could be distinguished. The first peak at 529.9 eV was assigned to Ti-O-Ti and the second peak at 531.8 eV to Ti-O-H or Ti-O-C^[26-31]. The mean condensation degree could be determined by the respective area of these peaks. Proportion of Ti-O-Ti bonds is associated with the condensation degree. Indeed, 65 % of oxygen atoms are involved in Ti-O-Ti bonds and 35 % in Ti-O-C or Ti-O-H bonds, which correspond to the formula Ti(O)_{1.58}(OR)_{0.84}. The condensation degree could therefore be estimated at 79 %. The method used to determine the condensation degree is detailed hereafter.

If we consider that TiO₂ is the formula for a complete condensation (100 %) and that Ti(OR)₄ is the formula for a non-condensed titanium atom (condensation degree equal to 0 %), the general formula Ti(O)_{2-x}(OR)_{2x} corresponds to a condensation degree (CD) obtained by the following equation: $CD = 100 * (2-x)/2$. Consequently, the determined percent of O atoms included in Ti-O-Ti environment by XPS analysis is equal to $(2-x)/((2-x)+2x)$.

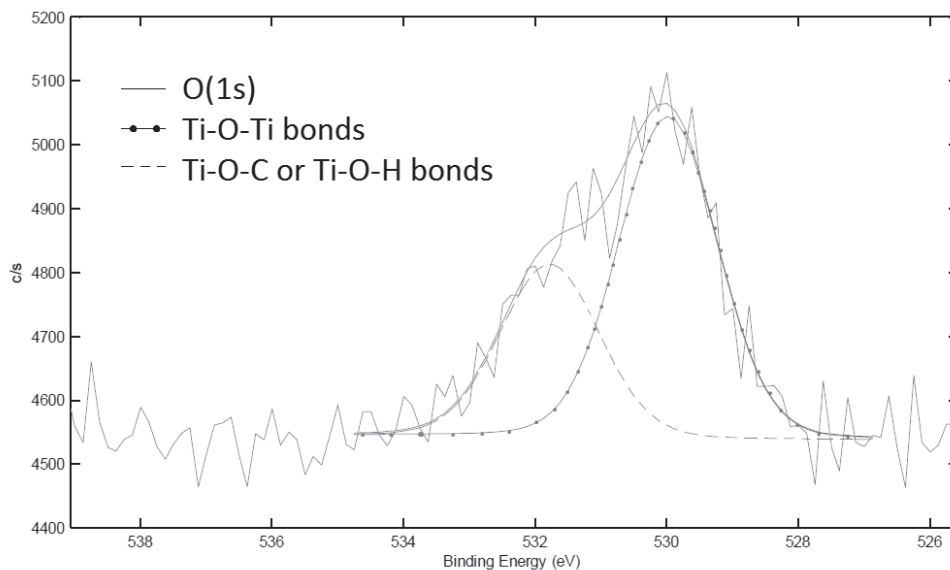


Figure II.7 - Deconvolution of the XPS O(1s) peak of the *in situ* Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite

Finally, the Ti(2p_{3/2}) binding energy peak was observed at 458.4 eV, corresponding to an oxide form. According to Barlier et al.^[28], this value of binding energy corresponds to Ti in an octahedral environment, and therefore to condensed titanium alkoxides. It means that Ti-O-Ti bond formation results in the saturation of the Ti ion coordination sites.

All these data confirmed that the *in situ* creation of TiO₂ by the NHSG reaction took place in the molten polypropylene at high temperature in few minutes.

In order to know if the synthesized fillers are crystalline or amorphous, samples were analyzed by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. Raman active modes of anatase and rutile TiO₂ are given in Table II.4. Compared to neat PP, the Raman spectrum of the PP/TiO₂ reference composite exhibits three additional peaks: a strong signal at 140 cm⁻¹ and two weaker signals at 192 and 635 cm⁻¹ (Figure II.S2 in SI). Based on the data given in Table II.4, the presence of these three bands and their respective intensity allow identifying the anatase form.

Table II. 4 – Raman bands of anatase and rutile TiO₂ ^[32,33] *

Anatase band (cm ⁻¹)	Rutile bands (cm ⁻¹)
144 (E _g) (very strong)	143 (B _{1g}) (weak)
197 (E _g) (very weak)	235 (B _{2g}) (strong)
400 (B _{1g}) (very weak)	447 (E _g) (very strong)
515 (B _{1g} , A _{1g}) (very weak)	612 (A _{1g}) (very strong)
640 (E _g) (weak)	

* A and B for singly degenerate wave functions, E for doubly degenerate wave functions, g if the wave function is even

The Raman spectrum of Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite (Figure II.8) exhibits a broad signal around 600 cm⁻¹ which is not present on the polypropylene spectrum. This signal is not well-defined and therefore do not correspond to a crystalline phase. Huang *et al.* ^[34] showed that amorphous TiO₂ has three weak and broad signals at 171, 422 and 616 cm⁻¹. The signal that we observed around 600 cm⁻¹ could therefore correspond to amorphous TiO₂ domains in the composite.

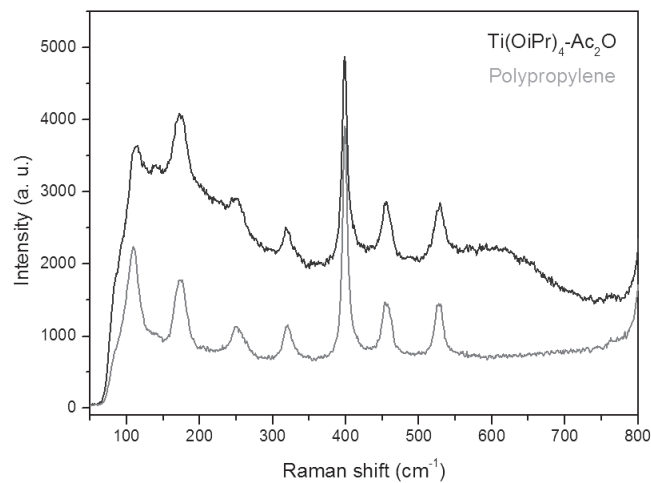


Figure II.8 - Raman spectra of the polypropylene and the Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite

To supplement this analysis, the XRD spectra of PP/TiO₂ reference composite and Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite are shown in Figure II.9. All observed peaks pointed by vertical lines are associated to the crystalline structures of the polymer matrix. According to Karacan and Benli,^[35] signals at 14.2°, 16.9° and 18.6° correspond respectively to (110), (040) and (130) crystal planes of the α -monoclinic form of the isotactic polypropylene.

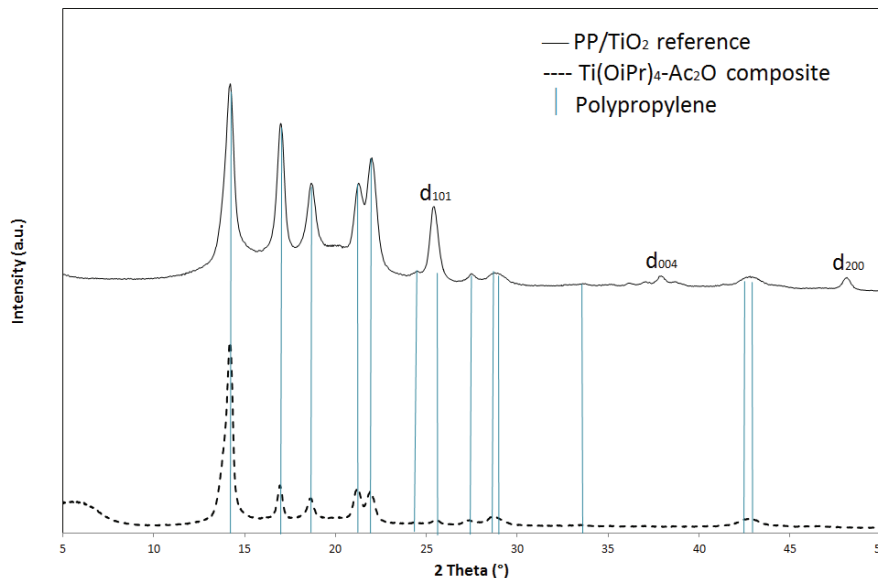


Figure II.9 - XRD diffractogram of Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite. Comparison with the spectrum obtained for the PP/TiO₂ composite reference

No signals attributed to the anatase ($2\theta = 25.3^\circ$ for d_{101} , $2\theta = 37.8^\circ$ for d_{004} and $2\theta = 47.9^\circ$ for d_{200}) or rutile ($2\theta = 27.4^\circ$ for d_{110} , $2\theta = 35.9^\circ$ for d_{101} and $2\theta = 39.2^\circ$ for d_{200}) phases of TiO₂ are present in the XRD spectrum of the Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite,^[36] whereas in the PP/TiO₂ reference spectrum, three signals associated to anatase structure are clearly observed, as expected. None of the typical crystalline signals associated with TiO₂ anatase or rutile forms as previously discussed were observed either by Hu and Marand^[37] in XRD spectrum of poly(amide-imide)(PAI)/TiO₂ composite. They synthesized composite by *in situ* hydrolytic sol-gel process from tetraethyl titanate in the dissolved PAI matrix in N,N-dimethyl acetamide at room temperature for 36 h then sample was cured at different temperatures (room temperature, 150 °C and 220 °C) for 76 h. Nanosized TiO₂ domains were well-dispersed within the PAI matrix thanks to the hydrogen bonding interactions between the amide groups of the PAI and the hydroxyl groups on the inorganic oxide. The authors explained the absence of crystalline TiO₂ signals by the incomplete condensation, given the presence of unreacted alkoxide and hydroxyl groups. In the present case, the observed size of TiO₂ domains, the absence of unreacted reactants and the condensation degree are not in line with this

explanation. The absence of crystalline signals of TiO₂ is rather explained by the short reaction time and process conditions when the synthesis is carried out by reactive extrusion. However, in the present XRD spectrum, it can be observed the presence of a signal at low value of 2θ ($2\theta = 5.4^\circ$) that is not attributed to the polypropylene matrix. Bahloul *et al.*^[26] observed a similar signal in a XRD spectrum of PP/TiO₂ nanocomposite synthesized by hydrolytic sol-gel process. Their hypothesis is that this signal is a signature of fillers organization at the long distances. Wu^[38] has also identified an additional signal in XRD spectra of polycaprolactone (PCL)/TiO₂ and polycaprolactone-graft-acrylic acid (PCL-g-AA)/TiO₂ nanocomposites at respectively $2\theta = 2.9^\circ$ and $2\theta = 2.6^\circ$. He suggested that these low 2θ values were related with greater spacing between TiO₂ nanofillers and implied better filler/matrix interaction.

To conclude this part, contrary to the anatase TiO₂ synthesized in the squalane, TiO₂ fillers synthesized in the molten polypropylene are mostly in amorphous form, as can be observed by XRD and Raman spectroscopy analyses. However, the *in situ* formation of rather well condensed TiO₂ fillers by NHSG synthesis in molten polypropylene through the ester elimination reaction between Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O was evidenced. In order to further investigate the potentiality of such synthesis, we focused in the second part of this study on the role of the nature of reactants on the reaction kinetics and the final dispersion of the *in situ* formed fillers. In that frame, reactants with longer alkyl chains were used and compared to the first system, e.g. Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite.

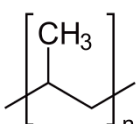
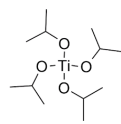
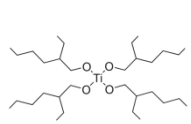
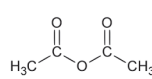
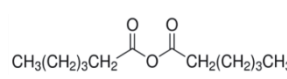
ii. Influence of reactants with longer alkyl chains on the TiO₂ nanofillers formation and composite morphology

The analysis of Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite by electron microscopy let us think that weak interfacial interactions took place between the synthesized fillers and the polypropylene matrix in this system. Actually, in the previous Figure II.5, some fillers were ripped out from the polymer matrix during the section preparation by cryo-ultramicrotomy. Thus, in order to enhance the interface between the TiO₂ fillers and the PP matrix, reactants with longer alkyl chain were chosen with the aim to increase their affinity with the non-polar reaction medium. Tetrakis 2-ethylhexyl orthotitanate was used as substituent of titanium isopropoxide and hexanoic anhydride as substituent of acetic anhydride.

Two aspects may be considered for the improvement of TiO₂ fillers dispersion by the use of these reactants: the first one is the affinity between PP matrix and reactants, and the second one is the compatibility between fillers once synthesized and polypropylene.

Indications about the affinity between the polypropylene and the different reactants may be approached thanks to the solubility parameter δ , which can be estimated using Fedors' method^[39] even if the temperature and viscosity parameters cannot be taken into account in this calculation. In the literature, δ values of polypropylene are between 15.8 and 18.8 (MPa)^{1/2},^[40,41] close to the calculated value of 16.0 (MPa)^{1/2}. The calculated solubility parameter of each reactant is reported in the Table II.5. As the solubility parameter δ values of titanium dioxide precursors Ti(OⁱPr)₄ and Ti(2-OEtHex)₄ are very close to each other, 16.5 and 16.8 (MPa)^{1/2} respectively, no impact of their solubility in the polypropylene matrix may be observed, despite of the difference of alkyl chain length. On the other hand, analyzing the solubility parameters of oxygen donors, the use of hexanoic anhydride should favor the miscibility with polypropylene. Indeed, its solubility parameter δ of 18.3 (MPa)^{1/2} is closer to the PP solubility parameter than the solubility parameter δ of acetic anhydride. So hexanoic anhydride should be better dispersed in the polyolefin molten polymer and should provide a better dispersion of fillers thanks to the hexanoate groups at the surface of TiO₂ fillers *in situ* created.

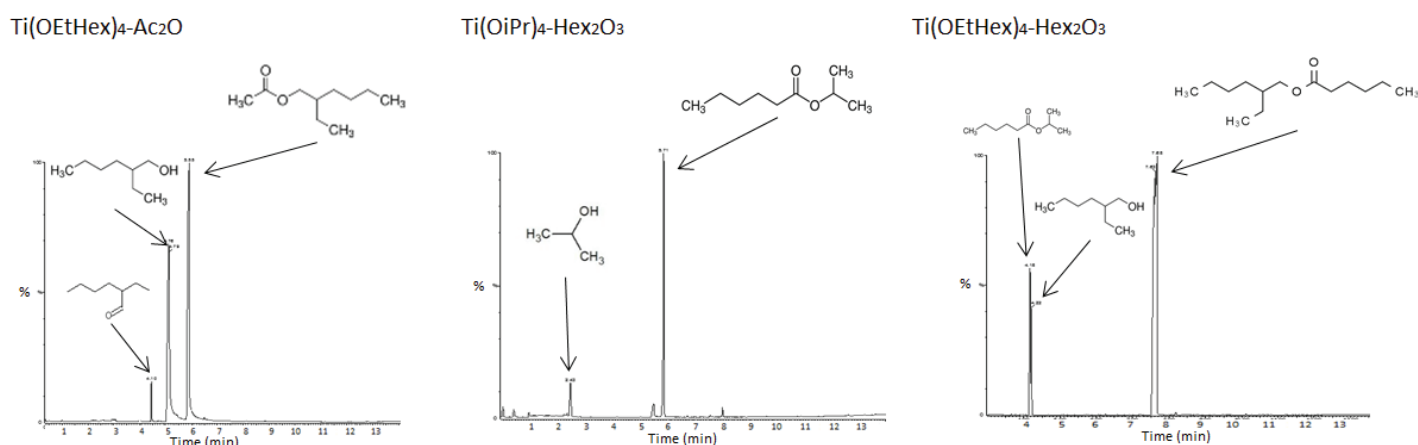
Table II. 5 - Solubility parameter of polypropylene and reactants, calculated through Fedors' method^[39]

Product					
	Polypropylene	Ti(O ⁱ Pr) ₄	Ti(2-OEtHex) ₄	Ac ₂ O	Hex ₂ O ₃
δ (MPa) ^{1/2}	16.0	16.5	16.8	19.8	18.3

These different reactants have been used for the NHSG synthesis of PP/TiO₂ composites in order to evaluate their impact on the composite morphology. Reactions are summarized in the experimental part, Table II.2. For all the synthesized (Ti(OⁱPr)₄-Hex₂O₃; Ti(OEtHex)₄-Ac₂O; Ti(OEtHex)₄-Hex₂O₃) composites except for the Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite, a part of by-products was able to be extracted by vacuum pumping. These by-products were characterized by GC-MS coupling analysis (Figure II.10). In all three cases, expected by-product was detected. For the Ti(OEtHex)₄-Ac₂O, Ti(OⁱPr)₄-Hex₂O₃ and Ti(OEtHex)₄-Hex₂O₃ composites, corresponding esters (2-ethylhexyl acetate, isopropyl hexanoate and 2-ethylhexyl hexanoate) have retention times at 5.5, 4.5 and 7.7 minutes respectively. The presence of alcohol is detected in different composites (2-ethylhexanol with an elution time between 4 and 5 minutes for Ti(OEtHex)₄-Ac₂O and Ti(OEtHex)₄-Hex₂O₃ composites,

propan-2-ol with a retention time at 1.9 minutes for Ti(OⁱPr)₄-Hex₂O₃ composite) and could suggest a contribution from hydrolytic reactions. However, it has to be noticed that a low proportion of corresponding alcohol is already present in commercial precursors. It is noteworthy that no anhydride was detected confirming that acetoxylation step was complete before the extrusion zone. For Ti(OⁱPr)₄-Hex₂O₃ and Ti(OEtHex)₄-Ac₂O samples, boiling points of esters are lower than the extrusion temperature and a part of them had evaporated at the die exit which hinder a quantitative evaluation of the by-product. On the contrary, for the last sample (Ti(OEtHex)₄-Hex₂O₃), the ester by-product presenting a higher boiling point than the reactive extrusion temperature, the by-product remained in composite and can be thus quantified.

Figure II.10 - Chromatograms of by-products extracted by vacuum pumping and signals assignment by mass spectroscopy from the Ti(OⁱPr)₄-Hex₂O₃; Ti(OEtHex)₄-Ac₂O; Ti(OEtHex)₄-Hex₂O₃ composites synthesis



From the Soxhlet extraction, the remaining by-product in respectively Ti(OEtHex)₄-Ac₂O, Ti(OⁱPr)₄-Hex₂O₃ and Ti(OEtHex)₄-Hex₂O₃ composites correspond to 3.11 wt %, 2.15 wt % and 17.0 wt % of the initial composites mass. For Ti(OEtHex)₄-Ac₂O and Ti(OⁱPr)₄-Hex₂O₃ samples, as precised previously, a part of by-products had evaporated during extrusion process. However, for the last composite Ti(OEtHex)₄-Hex₂O₃, the mass balance of the reaction can be established from the quantity of by-products extracted by vacuum pumping and by Soxhlet extraction. Experimentally, 35 wt % of by-product were extracted from the composite, very closed to the theoretical value of 36 wt % expected for a total condensation reaction. ¹H NMR spectrum of extracted medium (Figure II.S3 in SI) evidenced the presence of the expected ester by the chemical shifts at 2.2 and 3.9 ppm and 2-ethyl-1-hexanol by the chemical shift at 3.5 ppm (corresponding to a contribution of 7 % of hydrolytic reaction of the titanium dioxide precursor). A conversion rate close to 93 % can be determined from this method. However, it should be noted that condensation reactions may

continue throughout the Soxhlet extraction at 110 °C, although shorter extraction times (24 or 48 h) lead to the same condensation degree determination. It is noteworthy that there is no signal for the hexanoic anhydride, again demonstrating that the first step of reaction, e.g. the acetoxylation, is complete.

Extruded composites were characterized by SEM and TEM to compare the fillers dispersion states (Figure II.11). By taking as reference the Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite morphology previously analyzed, the use of Ti(2-OEtHex)₄ with acetic anhydride (Ti(OEtHex)₄-Ac₂O) does not lead to smaller fillers or aggregates but a finer fillers distribution can be observed. This result is in agreement with the determination of solubility parameters of the two different titanium dioxide precursors. On the TEM micrograph of the Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O sample, some holes can also be observed at the interface between the polymer matrix and agglomerates. However, fillers of Ti(OEtHex)₄-Ac₂O composite were not snatched from the PP matrix during the sample preparation, which may evidence a better interface with polypropylene. Besides, SEM and TEM images of the sample Ti(OⁱPr)₄-Hex₂O₃ display the finest fillers size, revealing as predicted previously a better dispersion of the reactant in the PP matrix and a good dispersion of the *in situ* created TiO₂ fillers, by the presence of hexyl chains at the surface of fillers.

Based on these assessments, good dispersion and small filler diameter may be expected for the sample Ti(OEtHex)₄-Hex₂O₃, given the long alkyl chains of reactants. Nevertheless, from SEM observations, it was found that fillers/aggregates diameter is the largest of the four samples. A possible explanation for such result is that the presence of a non-negligible quantity of non-evaporated by-products may form non-miscible domains where TiO₂ fillers grew and which affected the mixing, favoring the agglomeration of TiO₂ fillers. However, on the transmission electron micrograph of the sample after by-products extraction, it can be observed, in addition to micrometric TiO₂ domains, nanofillers with diameter less than 10 nm (micrograph at bottom right in Figure II.11). These nanofillers form a network which is visible only after by-products extraction and only in the Ti(OEtHex)₄-Hex₂O₃ sample, showing the effect of alkyl chain length on the *in situ* formation of TiO₂ fillers.

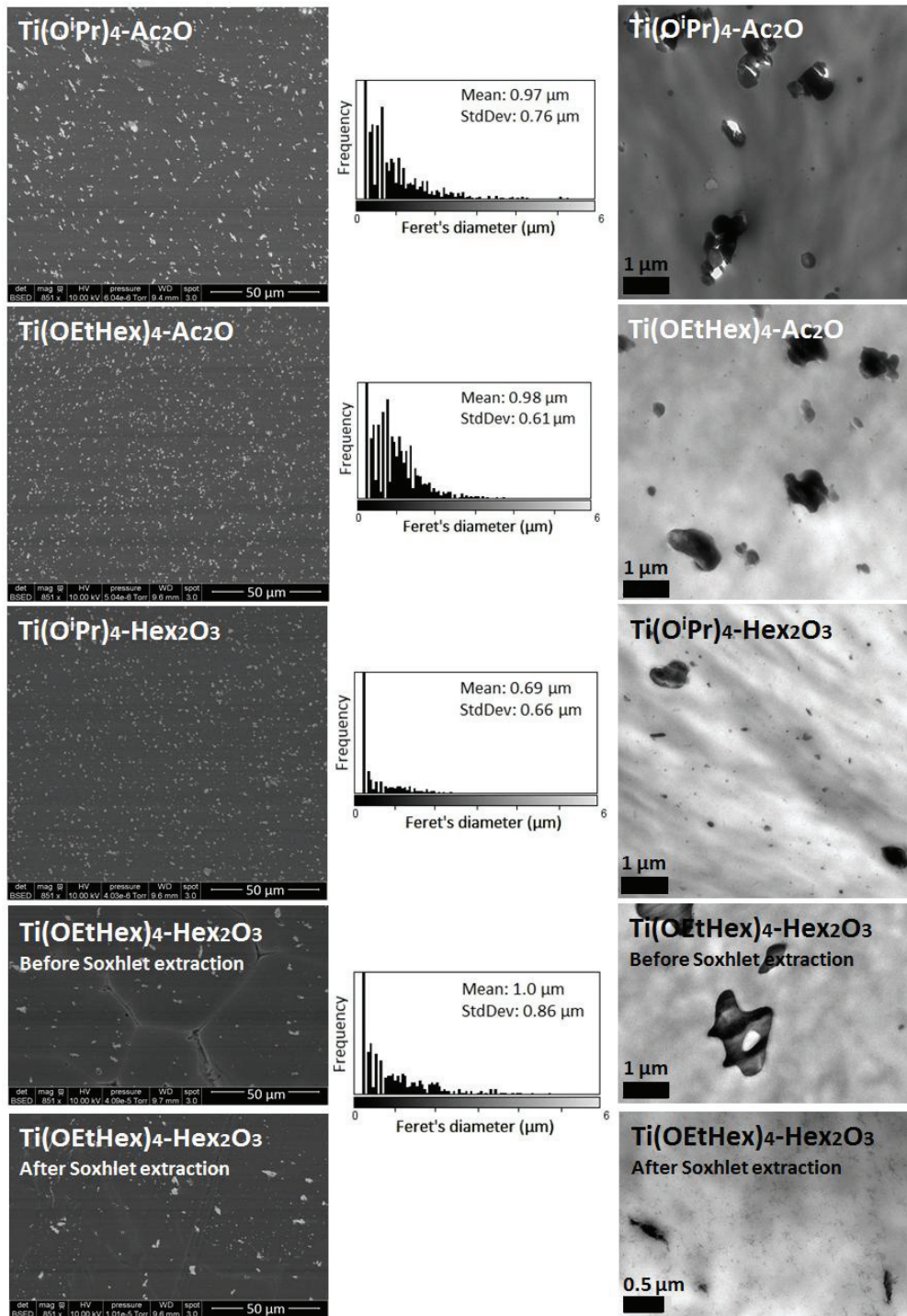


Figure II. 11 - SEM images, diameter distribution of fillers/aggregates calculated from SEM images and TEM images of PP/TiO₂ composites synthesized by reactive extrusion

XRD analyses carried out on these samples show the absence of signals associated to anatase and rutile, as it was the case for the Ti(OiPr)₄-Ac₂O sample. The signal observed at 5.4 ° in the XRD spectrum of Ti(OiPr)₄-Ac₂O seems to be shifted towards smaller angles for the new studied samples (Figure II.12). Indeed, for Ti(OEtHex)₄-Ac₂O composite, the signal is centered around 4.3 ° and for both Ti(OiPr)₄-Hex₂O₃ and Ti(OEtHex)₄-Hex₂O₃ composites, the signal is observed at 3.9 °. As discussed

before, this might correspond to improvement of TiO₂ fillers dispersion, as seen by Wu *et al.*^[38] Moreover, the signal intensity is the most important for the Ti(OiPr)₄-Hex₂O₃ composite, which can correlate with a homogeneous distribution of TiO₂ fillers in the PP matrix.

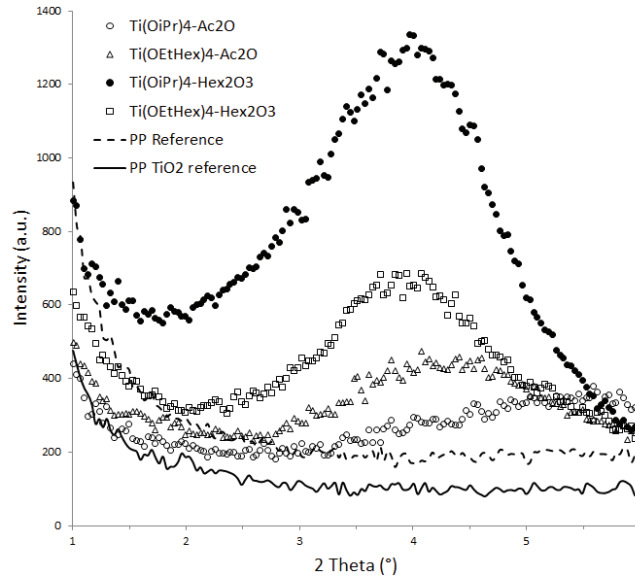


Figure II. 12 - XRD diffractograms at low angle of polypropylene, PP/TiO₂ reference composite and PP/TiO₂ composites synthesized by reactive extrusion by NHSG reaction

Finally, the viscoelastic behavior of PP/TiO₂ composites was investigated to bring complementary information on the filler/matrix interactions. According to the Einstein law (eq. II.6) which predicts the impact of the addition of fillers on the viscoelastic behavior of a material, the introduction of 5 wt % of micro-fillers should not affect the viscoelastic behavior of the PP matrix.

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \left(\frac{1 + \frac{3}{2}\varphi_r}{1 - \varphi_r} \right) \quad (\text{eq. II.6})$$

where G^* and G_m^* are respectively the complex shear modulus of the composite and of the PP matrix, and φ_r is the volume fraction of TiO₂ fillers, $\varphi_r = 0.012$ in this case.

Nevertheless, the *in situ* synthesis of nano-fillers do not lead necessarily to the same viscoelastic behavior, as demonstrated by Bahloul *et al.*^[42] For a TiO₂ fillers concentration of 6 wt %, the authors observed the appearance of a plateau at low frequencies, corresponding to a solid-like behavior, usual for nanocomposite materials. Two mechanisms can explain this phenomenon: filler/filler or polymer matrix/filler interactions.^[43]

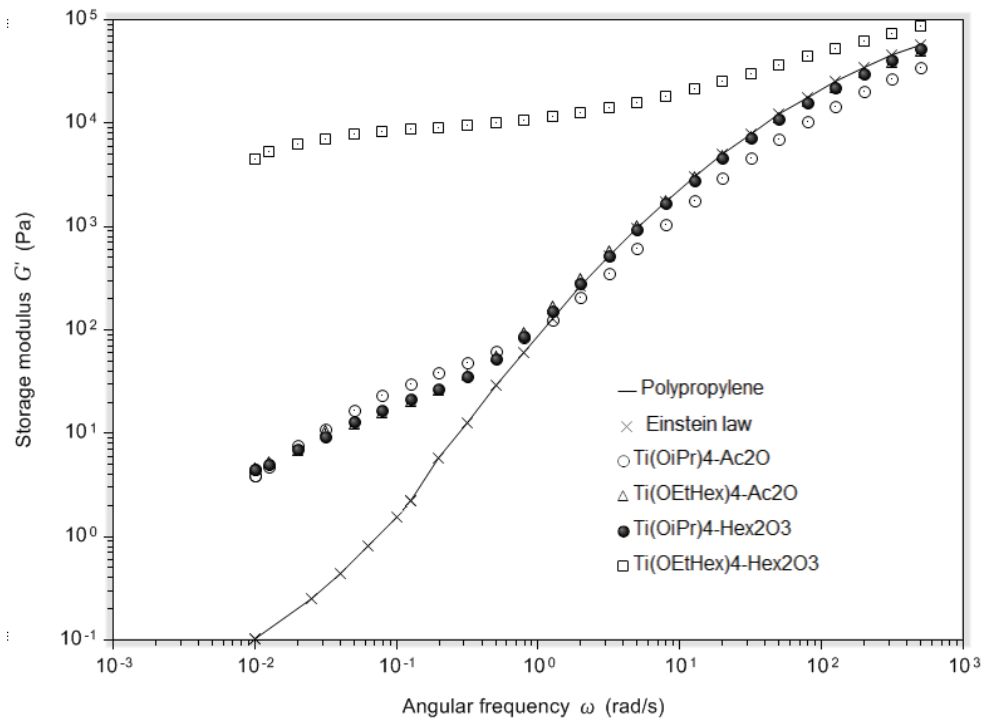


Figure II.13 - Viscoelastic behavior of PP/TiO₂ composites after by-products extraction synthesized from NHSG reactions in extruder. Variation of the storage modulus versus frequencies measured under nitrogen atmosphere at 200 °C

Actually, in Figure II.13, a modification of the viscoelastic behavior of *in situ* PP/TiO₂ composites compared with polypropylene matrix can be observed. More precisely, the storage modulus G' increases at low frequencies, modifying the terminal zone of relaxation. There is no permanent-plateau at low frequencies, as generally observed for nanocomposites, but a second relaxation mechanism. The same modification of storage modulus has been reported by Acierno *et al.*^[45] who elaborated PP/TiO₂ nanocomposites by introducing TiO₂ nanofillers in the molten polypropylene. The authors related this behavior to the existence of inorganic nanofillers clusters which form a dynamic population with a different kinetic of relaxation than the host polymer. Lacoste *et al.*^[46] also observed a shoulder for G' at low frequencies when they functionalized PET with new chain extenders. The PET branched structure spearheaded the storage modulus increase. However, in our case, results of size exclusion chromatography analyses in Table II.6 show that average molar masses between neat polypropylene and composites remain unchanged. Consequently, the observed modification of viscoelastic behavior is due to the presence of fillers as explained by Acierno *et al.*^[45] It is noteworthy that the increase of storage modulus is major for the composite Ti(OEtHex)₄-Hex₂O₃. Network formed by very small fillers observed for this composite after Soxhlet extraction explains this storage modulus difference due to the increase of the filler-filler interactions and the formation of fillers aggregates at the nanoscale with small filler size (below 10 nm). Indeed, other composites do not exhibit such small fillers.

Table II. 6 - Size exclusion chromatography results for PP reference and PP/TiO₂ composites

	Mn (g mol ⁻¹)	Mw (g mol ⁻¹)	Mw/Mn
PP reference	85800	183000	2,13
Ti(O ⁱ Pr) ₄ -A ₂ O	84600	181000	2,14
Ti(OEtHex) ₄ -Hex ₂ O ₃	88300	183000	2,07

IV. Conclusion

PP/TiO₂ composites were originally synthesized by combining non-hydrolytic sol-gel process and reactive extrusion. First syntheses in an alkane medium allowed determining the reactivity between acetic anhydride and titanium isopropoxide at 240 °C for 1 hour, then TiO₂ fillers were prepared *in situ* from this non-hydrolytic reaction in a molten polypropylene matrix. Reaction in model medium leads to the formation of anatase fillers. Nanorods (about 10 nm) are assembled to form spherical secondary fillers of few micrometers. In PP medium, XPS analysis evidenced the formation of TiO₂ fillers by the presence of Ti-O-Ti bonds and allows determining a condensation degree of 79 %. The mean size of TiO₂ fillers synthesized *in situ* in polypropylene was 1 μm. Fillers synthesized *in situ* in molten polypropylene are mostly amorphous according to Raman and XRD spectroscopy.

To improve the TiO₂ fillers dispersion, reactants with longer alkyl chains were used. The finest fillers size is obtained with the use of hexanoic anhydride instead of acetic anhydride, with a mean filler size of about 700 nm. This enhancement is partially attributable to remaining hexanoate groups at the surface of TiO₂ fillers. Rheology measurements show a modification of the viscoelastic behavior at low frequencies, indicating the presence of aggregates and fillers/matrix interactions. This modification of storage modulus is major for the composite Ti(OEtHex)₄-Hex₂O₃, due to the presence of a network of very small fillers in the polypropylene matrix.

References

- [1] Yang, J.; Zhao, J.-J.; Han, C.-R.; Duan, J.-F. Keys to enhancing mechanical properties of silica nanoparticle composites hydrogels: The role of network structure and interfacial interactions. *Composites Science and Technology* **2014**, *95*, 1–7.
- [2] Laachachi, A.; Cochez, M.; Leroy, E.; Gaudon, P.; Ferriol, M.; Cuesta, J.M.L. Effect of Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles and APP on thermal stability and flame retardance of PMMA. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17*(4), 327–334.
- [3] Mangadlao, J.D.; Xu, H.; Baer, E.; Advincula, R.C. In Situ Photogeneration of Palladium Nanoparticles in Thermoplastic Polyurethane: Photopatterning and Enhanced Oxygen Barrier Property. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2017**, *218*(21), 1700289.
- [4] Fages, E.; Pascual, J.; Gimeno, O.; Garcia-Sanoguera, D.; Balart, R. Study of Antibacterial Properties of Polypropylene Filled With Surfactant-Coated Silver Nanoparticles. *Polymer Engineering & Science* **2011**, *51*, 804–811.
- [5] Iijima, M.; Kobayakawa, M.; Yamazaki, M.; Ohta, Y.; Kamiya, H. Anionic Surfactant with Hydrophobic and Hydrophilic Chains for Nanoparticle Dispersion and Shape Memory Polymer Nanocomposites. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*(45), 16342–16343.
- [6] Radad, K.; Al-Shraim, M.; Moldzio, R.; Rausch, W.-D. Recent advances in benefits and hazards of engineered nanoparticles. *Environmental Toxicology and Pharmacology* **2012**, *34*(3), 661–672.
- [7] Bounor-Legaré, V.; Cassagnau, P. *In situ* synthesis of organic–inorganic hybrids or nanocomposites from sol–gel chemistry in molten polymers. *Progress in Polymer Science* **2014**, *39*(8), 1473–1497.
- [8] Kaneko, K.; Yadav, N.; Takeuchi, K.; Maira, B.; Terano, M.; Taniike, T. Versatile strategy for fabrication of polypropylene nanocomposites with inorganic network structures based on catalyzed *in-situ* sol–gel reaction during melt mixing. *Composites Science and Technology* **2014**, *102*, 120–125.
- [9] Bahloul, W.; Bounor-Legaré, V.; Seytre, G.; Cassagnau, P. Influence of a non-polar medium (alkane and molten polypropylene) on the titanium n-butoxide hydrolysis-condensation reactions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2011**, *57*, 86–94.
- [10] Bahloul, W. Génération in Situ de Dioxyde de Titane Par Réactions d'hydrolyse-condensations Dans Une Matrice Polymère Fondu. thesis, 07/2010.
- [11] Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry. In *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*; Springer London: London, **2009**; 7–18.
- [12] Mutin, P.H.; Vioux, A. Recent advances in the synthesis of inorganic materials via non-hydrolytic condensation and related low-temperature routes. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*(38), 11504.
- [13] Vioux, A. Nonhydrolytic Sol–Gel Routes to Oxides. *Chem. Mater.* **1997**, *9*(11), 2292–2299.
- [14] Niederberger, M.; Garnweitner, G. Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*(28), 7282–7302.
- [15] Trentler, T.J.; Denler, T.E.; Bertone, J.F.; Agrawal, A.; Colvin, V.L. Synthesis of TiO₂ Nanocrystals by Nonhydrolytic Solution-Based Reactions. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*(7), 1613–1614.
- [16] Niederberger, M.; Bard, M.H.; Stucky, G.D. Benzyl alcohol and transition metal chlorides as a versatile reaction system for the nonaqueous and low-temperature synthesis of crystalline nano-objects with controlled dimensionality. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*(46), 13642–13643.

- [17] Wang, Y.; Kim, S.; Louvain, N.; Alauzun, J.G.; Mutin, P.H. Acetic Anhydride as an Oxygen Donor in the Non-Hydrolytic Sol–Gel Synthesis of Mesoporous TiO₂ with High Electrochemical Lithium Storage Performances. *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*(18), 4767–4774.
- [18] Morselli, D.; Messori, M.; Bondioli, F. Poly(methyl methacrylate)-TiO₂ nanocomposite obtained by non-hydrolytic sol–gel synthesis. *Journal of Materials Science* **2011**, *46*(20), 6609–6617.
- [19] Godbert, N.; Mastropietro, T.; Poerio, T. Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art. **2018**; .
- [20] Mofokeng, J.P.; Luyt, A.S.; Tábi, T.; Kovács, J. Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2012**, *25*(8), 927–948.
- [21] Longo, C.; Savaris, M.; Zeni, M.; Brandalise, R.N.; Grisa, A.M.C. Degradation study of polypropylene (PP) and bioriented polypropylene (BOPP) in the environment. *Materials Research* **2011**, *14*(4), 442–448.
- [22] Day, M.; Cooney, J.D.; MacKinnon, M. Degradation of contaminated plastics: a kinetic study. *Polymer Degradation and Stability* **1995**, *48*(3), 341–349.
- [23] Esthappan, S.; Kumbamala Kuttappan, S.; Joseph, R. Thermal and mechanical properties of polypropylene/titanium dioxide nanocomposite fibers. *Materials & Design* **2012**, *37*, 537–542.
- [24] Aydemir, D.; Uzun, G.; Gumus, H.; Yıldız, S.; Gumus, S.; BARDAK, T.; Gündüz, G. Nanocomposites of polypropylene/nano titanium dioxide: Effect of loading rates of Nano–TiO₂. *Materials Science* **2016**, *22*, 364–369.
- [25] Lannon, J.M.; Meng, Q. Analysis of a Poly(propylene)(PP) Homopolymer by XPS. *Surface Science Spectra* **1999**, *6*(2), 79–82.
- [26] Bahloul, W.; Mélis, F.; Bounor-Legaré, V.; Cassagnau, P. Structural characterisation and antibacterial activity of PP/TiO₂ nanocomposites prepared by an in situ sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *134*(1), 399–406.
- [27] Hamden, Z.; Bouattour, S.; Ferraria, A.M.; Ferreira, D.P.; Vieira Ferreira, L.F.; Botelho do Rego, A.M.; Boufi, S. In situ generation of TiO₂ nanoparticles using chitosan as a template and their photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2016**, *321*, 211–222.
- [28] Barlier, V.; Bounor-Legaré, V.; Boiteux, G.; Davenas, J.; Léonard, 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**, *254*(17), 5408–5412.
- [29] Ge, L.; Xu, M.; Fang, H.; Sun, M. Preparation of TiO₂ thin films from autoclaved sol containing needle-like anatase crystals. *Applied Surface Science* **2006**, *253*(2), 720–725.
- [30] Gao, Y.; Masuda, Y.; Koumoto, K. Light-Excited Superhydrophilicity of Amorphous TiO₂ Thin Films Deposited in an Aqueous Peroxotitanate Solution. *Langmuir* **2004**, *20*(8), 3188–3194.
- [31] Shaikh, T.; Rathore, A.; Kaur, H. Poly (Lactic Acid) Grafting of TiO₂ Nanoparticles : A Shift in Dye Degradation Performance of TiO₂ from UV to Solar Light. *ChemistrySelect* **2017**, *2*(23), 6901–6908.
- [32] Haroponiatowski, E.; Rodrigueztalavera, R.; Delacruzheredia, M.; Canocorona, O.; Arroyomurillo, R. Crystallization of Nanosized Titania Particles Prepared by the Sol-Gel Process. *J. Mater. Res.* **1994**, *9*(8), 2102–2108.
- [33] Parker, J.; Siegel, R. Raman Microprobe Study of Nanophase TiO₂ and Oxidation-Induced Spectral Changes. *J. Mater. Res.* **1990**, *5*(6), 1246–1252.
- [34] Huang, P.J.; Chang, H.; Yeh, C.T.; Tsai, C.W. Phase transformation of TiO₂ monitored by Thermo-Raman spectroscopy with TGA/DTA. *Thermochim. Acta* **1997**, *297*(1–2), 85–92.

- [35] Karacan, I.; Benli, H. An X-ray Diffraction study for isotactic polypropylene fibers produced with take-up speeds of 2500-4250 m/min. *Tekstil ve Konfeksiyon* **2011**, *21*, 201–209.
- [36] Sakurai, K.; Mizusawa, M. X-ray Diffraction Imaging of Anatase and Rutile. *Anal. Chem.* **2010**, *82*(9), 3519–3522.
- [37] Hu, Q.; Marand, E. *In situ* formation of nanosized TiO₂ domains within poly(amide-imide) by a sol-gel process. *Polymer* **1999**, *40*(17), 4833–4843.
- [38] Wu, C.-S. In situ polymerization of titanium isopropoxide in polycaprolactone: Properties and characterization of the hybrid nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *92*(3), 1749–1757.
- [39] Fedors, R.F. A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. *Polymer Engineering & Science* **1974**, *14*(2), 147–154.
- [40] Michaels, A.S.; Vieth, W.R.; Alcalay, H.H. The solubility parameter of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* **1968**, *12*(7), 1621–1624.
- [41] Onuoha, C.; Onyemaobi, O.; Anyakwo, C.; Onuegbu, G. Morphology and Physical/End-Use Properties of Recycled Polypropylene-Corn Cob Powder Composites. *International Journal of Engineering and Technologies* **2017**, *11*, 1–12.
- [42] Bahloul, W.; Bounor-Legaré, V.; David, L.; Cassagnau, P. Morphology and viscoelasticity of PP/TiO₂ nanocomposites prepared by in situ sol-gel method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2010**, *48*(11), 1213–1222.
- [43] Cassagnau, P. Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites. *Polymer* **2008**, *49*(9), 2183–2196.
- [44] Zhang, Q.; Archer, L.A. Poly(ethylene oxide)/Silica Nanocomposites: Structure and Rheology. *Langmuir* **2002**, *18*(26), 10435–10442.
- [45] Acierno, D.; Filippone, G.; Romeo, G.; Russo, P. Rheological aspects of PP-TiO₂ micro and nanocomposites: A preliminary investigation. *Macromol. Symp.* **2007**, *247*, 59–66.
- [46] Lacoste, J.-F.; Bounor-Legaré, V.; Llauro, M.-F.; Monnet, C.; Cassagnau, P.; Michel, A. Functionalization of poly(ethylene terephthalate) in the melt state: Chemical and rheological aspects. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*(11), 2207–2223.

Supporting information

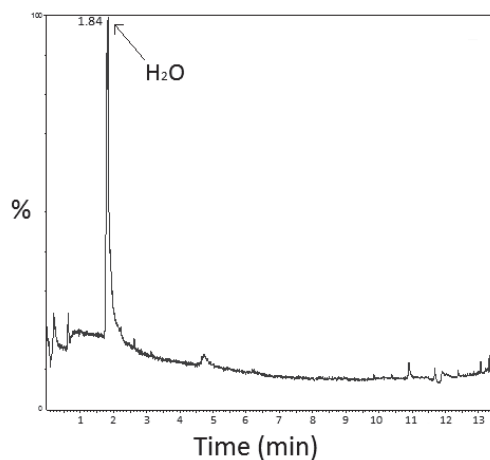


Figure II.S1 – Chromatogram of Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite obtained by TDA-GC-MS coupling at 200 °C under helium atmosphere

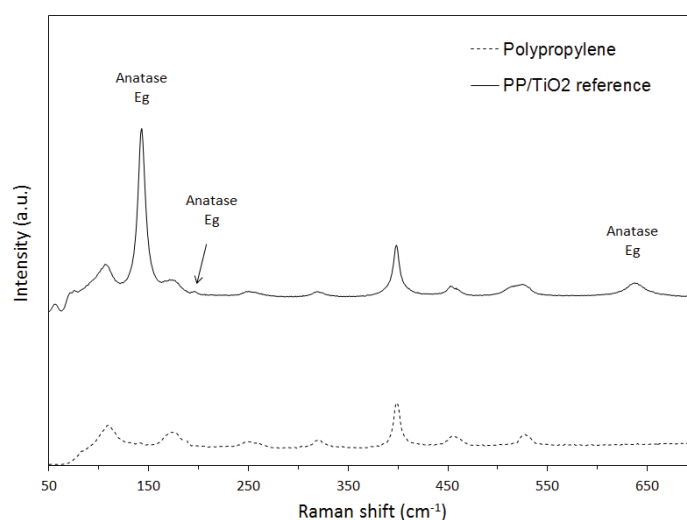


Figure II.S2 – Raman spectra of the polypropylene and the PP/TiO₂ reference composite

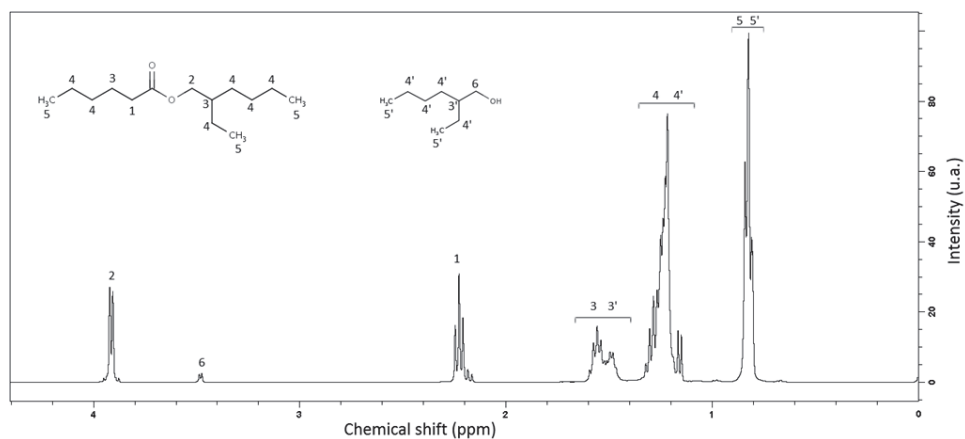


Figure II.S3 – ¹H NMR spectrum in CDCl₃ of the extracted by-products of Ti(OEtHex)₄-Hex₂O₃ composite

CHAPITRE 3

Tuning nanofillers morphology in polymer/TiO₂ nanocomposites by in situ non-hydrolytic sol-gel syntheses: influence of the polymer nature and oxygen donor

Objectifs

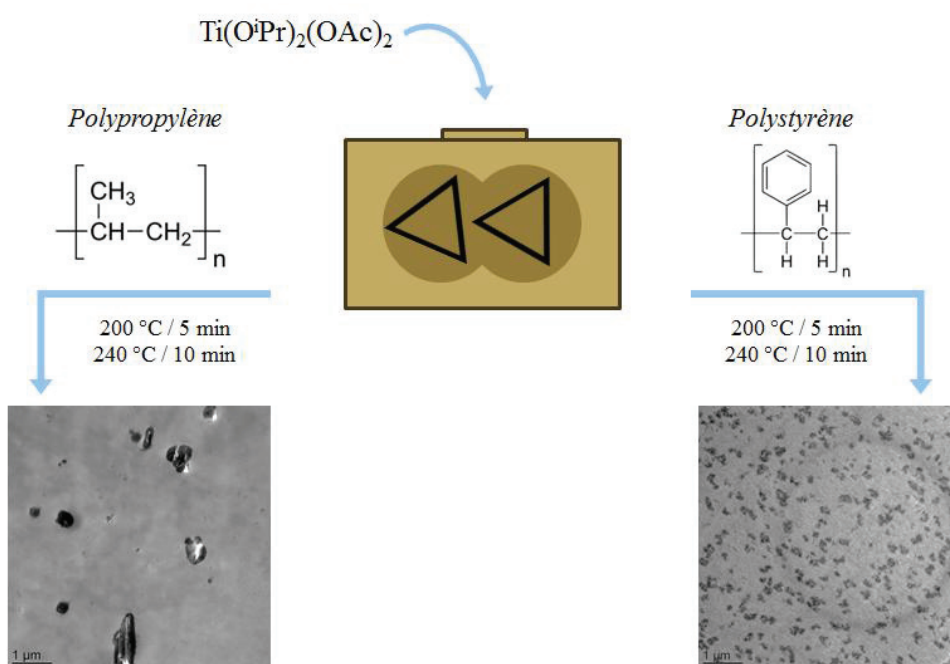
Les objectifs de ce troisième chapitre sont dans un premier temps d'étudier l'influence de la nature du polymère sur la synthèse *in situ* des charges de TiO₂ puis dans un second temps, de comparer dans le cas de la matrice polystyrène deux voies de synthèse sol-gel non-hydrolytique et leur impact sur la morphologie et la taille des charges synthétisées.

Lors des synthèses d'oxydes métalliques par voie sol-gel, plusieurs facteurs ont une influence sur la formation des objets inorganiques. Le solvant, par exemple, peut avoir un rôle important sur la taille et la morphologie des charges synthétisées. Pour la génération de charges en voie fondu, c'est le polymère qui joue le rôle de solvant. Il nous a ainsi paru intéressant d'étudier son influence sur la génération *in situ* de charges de TiO₂. Dans ce chapitre, les nanocomposites ont été préparés dans un mélangeur interne. Les deux matrices polymères étudiées dans la première partie sont le polypropylène et le polystyrène. Comme dans le chapitre précédent, c'est l'isopropoxyde de titane et l'anhydride acétique qui ont été sélectionnés comme précurseur de dioxyde de titane et donneur d'oxygène respectivement. Les réactions pour synthétiser les charges *in situ* dans les deux matrices polymères ont été effectuées dans les mêmes conditions. Les caractérisations des composites ainsi obtenus ont montré que le choix du polymère a une forte influence sur la taille et le degré de condensation des charges de TiO₂. En effet, les charges synthétisées dans le polypropylène ont des tailles de l'ordre du micromètre alors que celles synthétisées dans le polystyrène ont des tailles inférieures à 10 nm et forment des agglomérats d'environ 200 nm, dispersés de manière homogène dans la matrice. Néanmoins, le taux de condensation déterminé pour les charges de TiO₂ synthétisées dans le polystyrène est faible par rapport au degré de condensation déterminé pour les charges synthétisées dans le polypropylène.

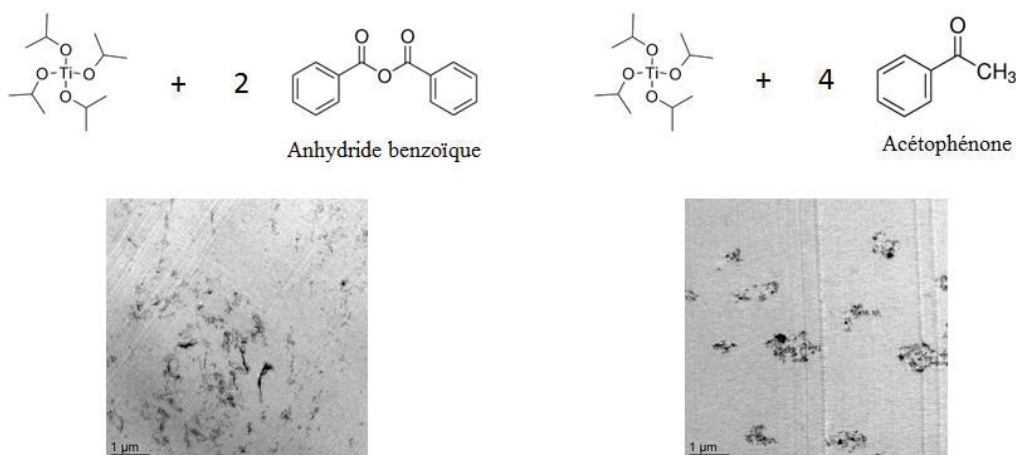
La deuxième partie de ce chapitre concerne l'influence du mécanisme de réaction sur la morphologie des charges de TiO₂. Deux donneurs d'oxygène différents, possédant des groupements aromatiques, ont été sélectionnés pour les synthèses *in situ* dans le polystyrène. Il s'agit de l'anhydride benzoïque, dont le mécanisme de réaction avec l'isopropoxyde de titane devrait être similaire à celui mettant en jeu l'anhydride acétique, et l'acétophénone, dont le mécanisme de réaction a peu été étudié dans la littérature. Dans les deux cas, la formation de dioxyde de titane a été mise en évidence. L'utilisation de l'anhydride benzoïque comme donneur d'oxygène a permis d'accéder à une nouvelle morphologie de charges de TiO₂ en voie fondu. En effet, une morphologie plaquettaire est obtenue avec cependant un taux de condensation faible (seulement 26 %). Avec

l'utilisation de l'acétophénone comme donneur d'oxygène, une morphologie similaire à celle observée pour le composite PS/TiO₂ synthétisé à partir d'anhydride acétique est mise en évidence. Des nanoobjets plutôt sphériques d'environ 15 nm de diamètre forment des agglomérats de taille proche du micromètre. Le degré de condensation est plus élevé pour cette réaction (45 %). Le donneur d'oxygène et donc le mécanisme de synthèse peuvent avoir une influence conséquente sur la morphologie et la taille des charges générées par voie sol-gel non-hydrolytique, ce qui a déjà été démontré en voie solvant mais qui est également vérifié en voie fondu dans ce chapitre. Le schéma ci-après illustre les deux objectifs et résume les principaux résultats du chapitre.

Influence du solvant



Influence du donneur d'oxygène



Abstract

Synthesis of TiO₂ through different non-hydrolytic sol-gel (NHS) routes in viscous polymer media is reported. For the first time, the influence of the polymer nature on the morphology of synthesized inorganic domains is investigated. The non-hydrolytic sol-gel reactions between titanium isopropoxide and acetic anhydride in molten polypropylene leads to the formation of microfillers with a mean diameter of about 1 μm, while the same synthesis carried out in viscous polystyrene leads to the formation of nanofillers with diameter less than 10 nm forming aggregates of about 200 nm. In a second part, aromatic oxygen donors were selected for syntheses in polystyrene matrix in order to evaluate the influence of the oxygen donor nature on the morphology of synthesized fillers. The use of benzoic anhydride or acetophenone as oxygen donors with Ti(OⁱPr)₄ in viscous polystyrene lead to respectively platelet-like morphology or aggregated nanofillers. Affinity between polymer, reactants and by-products has an influence on the morphology and the size of *in situ* synthesized TiO₂ fillers. These results evidence the interest of NHS process to tune the morphology of *in situ* grown inorganic objects by the appropriate choice of solvent and reactants.

I. Introduction

Polystyrene (PS) and polyolefins are commonly used thanks to their mechanical robustness, availability, easy to process and also their low cost. Besides their use as pure matrices, they are often combined with inorganic fillers to reach specific properties such as barrier, mechanical, conductive properties etc. However, these properties are highly dependent on the nanofillers dispersion state which is a current challenge when the matrix is hydrophobic. For example, Kumari et al.^[1] studied the dispersion of TiO₂ nanofillers in a PS matrix by a solvent cast method. They first synthesized anatase TiO₂ nanofillers of about 20 nm in diameter by a hydrolytic sol-gel process from titanium isopropoxide. Then they prepared nanocomposite films by dissolving polystyrene in dichloromethane and by adding 1 to 10 wt % of TiO₂ nanofillers. After solvent evaporation, the authors observed that TiO₂ nanofillers were agglomerated with a heterogeneous distribution. Aggregates of about 100 μm were present in the nanocomposite film with 5 wt % of TiO₂. In order to reach good nanofiller dispersion, a pre- or post-modification of fillers and/or polymer matrix is often required. Zan et al.^[2] elaborated PS/TiO₂ nanocomposites by grafting polystyrene chains at the surface of anatase TiO₂ nanofillers of 70-100 nm in diameter. The first step was the grafting of TiO₂ nanofillers as follows: styrene and 2,2'-azo-bis-iso-butyronitrile (AIBN) were added in a suspension of TiO₂ nanofillers in

isopropanol and the mixture was refluxed at 80 °C for 20 h under inert atmosphere. Then grafted nanofillers were recovered by centrifugation and dried under vacuum at 110 °C. Modified fillers were then dispersed in styrene monomer with an initiator (also AIBN) and the polymerization was performed at 105 °C for 15 h. Nanocomposites so prepared showed a better filler dispersion state than PS/TiO₂ nanocomposites obtained from pristine TiO₂ with a mean filler diameter between 100 and 300 nm (in comparison with size between 500 and 600 nm for pristine TiO₂). Consequently, these nanocomposites have improved photocatalytic performance. After 300 h under UV-light illumination, the weight losses of PS/grafted TiO₂ composite and PS/pristine TiO₂ composite films reach 29 and 13%, respectively. The addition of a compatibilizer to promote the dispersion of TiO₂ nanofillers is also a common strategy. For example, the polypropylene grafted by maleic anhydride (PP-g-MA) was employed by Womble et al.^[3] as a compatibilizer to improve the dispersion of TiO₂ nanofillers in a polypropylene (PP) matrix. PP/TiO₂ nanocomposites with 15 vol % of fillers were prepared with or without adding of PP-g-MA as follows: PP (and PP-g-MA depending on sample) was dissolved in toluene at 175 °C and TiO₂ nanofillers (with diameter size around 30 nm) were added. The suspension was stirred for 5 minutes then speed-mixed at 2500 rpm for 3 minutes before being left at 100 °C overnight to evaporate the solvent. With the presence of PP-g-MA, a more uniform distribution of nanofillers was observed in comparison with neat PP/TiO₂ nanocomposite. PP-g-MA is located at the interface between nanofillers and polypropylene matrix, reducing the nanofillers surface energy and avoiding their aggregation.

The second current concern is the lack of information on potential toxicity of nanofillers. Consequently, in a near future, their manipulation should be limited maybe even prohibited.^[4] Thus, novel ways of composites elaboration have been proposed, in particular, the *in situ* synthesis of inorganic fillers into a molten polymeric matrix by sol-gel process.^[5-9] The sol-gel process is particularly suitable for the synthesis of inorganic domains in organic polymer given the mild conditions of synthesis. Indeed, the sol-gel chemistry is a method of “chimie douce”^[10] which involves a temperature range compatible with the classical melt process of most commodity polymers. Besides, this method is especially interesting for polyolefin matrices, which are soluble in very few solvents.

In a previous chapter, we described the synthesis of TiO₂ fillers into molten polypropylene *via* a non-hydrolytic sol-gel route [Besançon *et al.* submit in feb. 2020 to Materials Chemistry and Physics]. PP/TiO₂ composites were prepared in an extruder at 200-240 °C. Two oxygen donors were used in order to evaluate their role on the TiO₂ fillers dispersion in the polymer. The use of titanium isopropoxide with acetic anhydride leads to the formation of fillers with a mean size of 1 μm. The dispersion of TiO₂ fillers is enhanced by replacing acetic anhydride by hexanoic anhydride: the mean

size of fillers is then around 700 nm. But it is well known that other parameters can influence sol-gel reactions, including for example the nature of solvent. For example Hu et al.^[11] demonstrated that the solvent used for hydrolysis-condensation reactions of titanium isopropoxide has an effect on the crystallization behavior, the microstructure and the photoelectrochemical properties of the synthesized TiO₂ coating films. By comparing ethanol, ethanol mixed with isopropyl alcohol and ethanol with 2-ethoxyethanol, they evidenced that the addition of isopropyl alcohol or 2-ethoxyethanol promotes the crystallization of TiO₂. It results also in an increase of the surface area. Depending on the solvent, titanium dioxide precursor can be in a monomeric state or can form a complex with solvent and have an oligomeric nature, which induces steric hindrance. Another example is the work of Jiang *et al.*^[12] who synthesized zirconium silicate nanofillers from the non-hydrolytic sol-gel reaction between zirconium tetrachloride and tetraethoxysilane. They demonstrated that the use of N,N-dimethylformamide (DMF) leads to the agglomeration of nanofillers, whereas the use of dichloromethane allows obtaining well-dispersed nanofillers of 30 nm in diameter. They explained the effect of the solvent by the difference of polarity: the increase of solvent polarity is disadvantageous to nucleophilic substitution reactions. They also investigated the same reaction in different alcohols: ethanol, propanol and isopropanol. The use of ethanol as solvent leads to the formation of smaller fillers (mean fillers size of 20-30 nm) than propanol or isopropanol (mean fillers size larger than 50 nm forming agglomerates). As the fillers synthesis occurs with reflux of the solvent, the actual reaction temperature is the boiling point of solvent. Consequently, the reaction temperature is lower for fillers synthesized in ethanol than in propanol or isopropanol. A lower reaction temperature induces a lower condensation degree which can explain the smallest fillers size obtained with the use of ethanol. More recently, Wang *et al.*^[13] reported the synthesis of mesoporous TiO₂ by three different non-hydrolytic sol-gel (NHSF) routes: the common ether route between titanium chloride and diisopropyl ether with alkyl halide elimination and two original routes involving the use of titanium isopropoxide as titanium dioxide precursor and acetophenone or benzoic anhydride as oxygen donor. Syntheses were carried out in three different media: without solvent (the oxygen donor acts as solvent), in toluene and in squalane. The ether route between titanium chloride and diisopropyl ether in toluene leads to the formation of well-dispersed rod-shape nanoparticles, whereas the same synthesis performed in squalane or without solvent forms aggregates of few micrometers. The TiO₂ primary nanoparticles synthesized from acetophenone in squalane form spherical secondary aggregates (1-15 μm), whereas in toluene, nanoparticles form large aggregates but without specific morphology. Conversely, benzoic anhydride as oxygen donor leads to the formation of spherical aggregates in the case of the use of toluene and shapeless aggregates with the squalane as solvent.

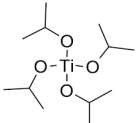
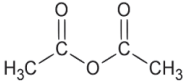
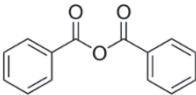
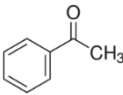
In the case of polymer nanocomposite elaboration by *in situ* synthesis of inorganic fillers, it can be considered that viscous polymer may act as a solvent. The choice of the polymer matrix should therefore have an influence on the nanofillers shape and nanofillers dispersion. In this context, the *in situ* non-hydrolytic sol-gel synthesis of TiO₂ from acetic anhydride and titanium isopropoxide in two different media, molten polypropylene and viscous polystyrene was investigated. The aim is first to evaluate the influence of the so-called solvent on the shape and the crystallinity of inorganic fillers. In the second part, specifically for the polystyrene medium, the impact of benzoic anhydride and acetophenone, as two aromatic oxygen donors to synthesize TiO₂ was investigated and discussed in terms of reactants/matrix and fillers/matrix interactions through the synthesis.

II. Experimental part

1. Materials

The two polymer matrices used were the polypropylene (PP) “Moplen HP500N” from LyonDellBasell (melt flow index (MFI) of 12 g.10 min⁻¹ at 230 °C/2.16 kg) and the polystyrene (PS) “Lacqrene 1240” from Total (MFI of 2.6 g.10 min⁻¹ at 200 °C/5 kg). TiO₂ Aeroxide P25 nanoparticles with primary particle size of about 21 nm (purchased from Sigma Aldrich) were used as references. Titanium (IV) isopropoxide 97 % purchased from ABCR was used as titanium dioxide precursor. Acetic anhydride ≥99 % was purchased from Carlo Erba. Benzoic anhydride ≥95 % and acetophenone 99 % were purchased from Sigma Aldrich. All chemicals were used without further purification. Several properties of the reactants which are of interest for the synthesis protocol considered in this work are depicted in Table III.1.

Table III.1 - Structure and selected properties of reactants

	Titanium isopropoxide	Acetic anhydride	Benzoic anhydride	Acetophenone
Chemical structure				
Molar mass (g.mol ⁻¹)	284.22	102.09	226.23	120.15
Melting point (°C)	14	-73	43	20
Boiling point (°C)	232	140	360	202

2. Nanocomposites preparation

Titanium isopropoxide and oxygen donor (acetic anhydride, benzoic anhydride or acetophenone) in stoichiometric proportions of function were added to the molten polypropylene or viscous polystyrene in a Haake® internal mixer equipped with two rotors R600 running in a counter rotating way. For the use of acetic anhydride as oxygen donor, reactants (Ti(OⁱPr)₄ and anhydride) were pre-mixed as already explained in the previous chapter [Besançon *et al.* submit in feb. 2020 to Materials Chemistry and Physics]. The rotor speed was fixed at 50 rpm. Amounts of reactants were defined in order to achieve a TiO₂ concentration of 5 wt %. The different steps of the nanocomposite preparation were as follows: first, the polymer was incorporated in the mixing chamber at 200 °C. After three minutes, the titanium dioxide precursor and the selected oxygen donor were added to the viscous polymer in the mixing chamber. After 5 minutes of mixing at 200 °C, the temperature was gradually increased from 200 °C to 240 °C (with a heating rate of 10 °C min⁻¹). Finally, 15 minutes after the introduction of reactants, rotors were stopped and the nanocomposite recovered.

For comparison, PP/TiO₂ and PS/TiO₂ nanocomposite references with 5 wt % of fillers were prepared in the same conditions by incorporating commercial TiO₂ (Aeroxide P25) into viscous polymer. Neat PP and PS references were also prepared in internal mixer with the same experimental conditions. Table III.2 summarizes all samples prepared and it reports also the by-products expected to be formed from the synthesis reaction.

Table III.2 – Nanocomposite samples description

Sample	Polymer matrix	TiO ₂	Expected by-product	Bp of by-product (°C)
PP-ref	Polypropylene	-	-	-
PS-ref	Polystyrene	-	-	-
PP/TiO ₂ -ref	Polypropylene	TiO ₂ Aeroxide P25	-	-
PS/TiO ₂ -ref	Polystyrene	TiO ₂ Aeroxide P25	-	-
PP-Ti(O ⁱ Pr) ₄ -Ac ₂ O	Polypropylene	Titanium isopropoxide + 2 Acetic anhydride	Isopropyl acetate	90
PS-Ti(O ⁱ Pr) ₄ -Ac ₂ O	Polystyrene	Titanium isopropoxide + 2 Acetic anhydride	Isopropyl acetate	90
PS-Ti(O ⁱ Pr) ₄ -BzA	Polystyrene	Titanium isopropoxide + 2 Benzoic anhydride	Isopropyl benzoate	218
PS-Ti(O ⁱ Pr) ₄ -Aph	Polystyrene	Titanium isopropoxide + 4 Acetophenone	Dypnone / Isopropanol	395 / 83

The boiling point of isopropyl acetate is lower than the reaction temperature. It should then be eliminated during the synthesis. Residual by-products from reactions with benzoic anhydride and acetophenone were extracted from PS-based nanocomposites by immersion of the nanocomposites

grounded into powder in glacial acetic acid at room temperature and under stirring for 24 hours. *In situ* formed nanofillers were extracted from PS-based nanocomposites by dissolution in toluene at room temperature and centrifugation (three times) to be observed.

3. Nanocomposites characterization

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on polymers and nanocomposites with the TA Q600 (TA Instruments). Analyses were carried out under helium atmosphere at the flow rate of 60 mL.min⁻¹. Samples were heated from room temperature up to 600 °C with a heating rate of 10 °C.min⁻¹.

Residual reactants and by-products were identified by thermal desorption analysis (TDA), gas chromatography (GC) and mass spectroscopy (MS) coupling techniques. TDA experiments were performed with a Turbo Matrix 350 instrument (Perkin Elmer) under helium atmosphere at a flow rate of 1 mL min⁻¹. Nanocomposite samples were heated to 200 °C and the temperature was maintained for 10 min. The released volatiles were transferred to a gas chromatograph Clarus 680 (Perkin Elmer) and a mass spectrometer Clarus SQ 8T (Perkin Elmer).

The crystalline structure of nanocomposites was analyzed by X-ray diffraction (XRD) on composites ground to fine powder with a PANalytical X'Pert Pro MPD diffractometer using Cu K α radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Data were collected from 1 to 6° and from 5 to 50 °, respectively.

Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy of nanocomposites was recorded with a Nicolet IS-10 Fourier transform infrared spectrometer of Thermo Scientific in the wavelength range of 650-4000 cm⁻¹, in the attenuated total reflection mode.

The Scanning Electron Microscopy (SEM) observations of nanocomposites were performed on a FEI Quanta 250 FEG microscope with a voltage of 10 kV by backscattered electron analysis in order to obtain a good contrast between polymer matrix and titanium dioxide fillers. Observed sections were prepared by ultramicrotomy at -110 °C for PP-based systems and at room temperature for PS-based systems. Fillers diameters were determined using the Image J software. The Transmission Electron Microscopy (TEM) observations were performed with a Philips CM120 microscope using an accelerate voltage of 80 kV. Ultrathin sections were made using the same equipment than for SEM sample preparation. The thickness of sections is about 80 nm.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out using a PHI Quantera SXM spectrometer with a non-monochromatized AlK α source. XPS spectra were collected

at 45 ° take-off angle between the sample and the analyzer. The deconvolution of the spectra was carried out using Multipak (PHI) software. Analyses were operated at energy of 280 eV for survey spectra and 140 eV for high resolution spectra.

III. Results and discussion

First, the influence of the polymer matrix on the fillers growth and nanocomposite morphology was investigated. Then the synthesis of TiO₂ fillers from two different aromatic oxygen donors in polystyrene was studied, in particular the effect of oxygen donor on the fillers shape is discussed.

1. Acetic anhydride route: influence of the polymer matrix

The *in situ* non-hydrolytic sol-gel synthesis of TiO₂ from Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O was already described in our previous publication [Besançon *et al.* submit in feb. 2020 to Materials Chemistry and Physics]. The first step is the alcoxilation of the titanium dioxide precursor which leads to the formation of isopropyl acetate. Then Ti-O-Ti bonds are formed by the condensation step, leading in the meantime to the formation of isopropyl acetate (Figure III.1).

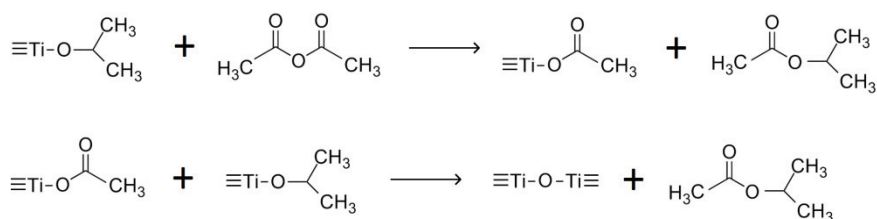


Figure III.1 - Non-hydrolytic sol-gel reaction scheme between Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O

As the isopropyl acetate by-product presents a boiling point equal to 90 °C, it is completely evaporated during the synthesis process at 240°C.

First, the affinity between acetic anhydride and polypropylene or polystyrene matrices may be investigated by the determination of their solubility parameters δ by the Fedors' method, which requires only the knowledge of the compound structural formula.^[14] Calculated values of δ are in Table III.3.

Table III.3 - Solubility parameters calculated through Fedors' method^[14]

Compound	Polypropylene	Polystyrene	Acetic anhydride
δ (MPa) ^{1/2}	16.0	21.1	19.8

Hildebrand and Hansen solubility parameters of the polypropylene are estimated between 15.5 and 17.5 (MPa)^{1/2} with a preferred value of 16.5 (MPa)^{1/2},^[15] close to the calculated value of 16.0 (MPa)^{1/2} by the Fedors' method. For polystyrene, Hildebrand and Hansen solubility parameters are between 18.2 and 20.2 (MPa)^{1/2},^[15] thus slightly lower than value calculated from Fedor's method. As the acetic anhydride has a calculated solubility parameter of 19.8 (MPa)^{1/2}, it may have more affinity with polystyrene ($\Delta\delta = 1.3$ (MPa)^{1/2}) than with polypropylene ($\Delta\delta = 3.8$ (MPa)^{1/2}). A better dispersion is consequently expected for PS-based composite *in situ* synthesized from acetic anhydride than for PP-based composite *in situ* synthesized.

The morphology of the *in situ* formed nanocomposites was investigated by electron microscopy and compared to the morphology of reference nanocomposites (e.g. nanocomposites prepared from fillers dispersion). SEM images are shown in Figure III.2. Morphologies of the two nanocomposites references (PP/TiO₂-ref and PS/TiO₂-ref) are similar. Although TiO₂ nanofillers are well-distributed in the polymer matrix, some filler aggregates of a few micrometers are observed. The mean Feret's diameter of observed aggregates is about 0.62 μm for PP/TiO₂-ref sample and 0.53 μm for PS/TiO₂-ref sample. Concerning the nanocomposites elaborated by *in situ* NHSG synthesis of TiO₂ from the reaction between Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O, morphologies are very different. For the PP-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite, a wide distribution of fillers size is observed. The mean Feret's diameter is about 1.18 μm but some fillers are larger than 10 μm . Consequently, this *in situ* NHSG synthesis of TiO₂ in molten polypropylene does not lead to a better dispersion than the direct introduction of nanofillers by "top-down" approach. Besides, for the PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O sample, fillers are homogeneously dispersed in the polymer with a mean diameter of 200 nm. The size distribution is narrow in comparison with the PS/TiO₂-ref sample. To go further in the morphology analysis, TEM analysis was performed. The transmission electron micrographs presented in Figure III.3 show that the dispersed domains observed at the SEM scale for PP/TiO₂-ref, PS/TiO₂-ref and PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O samples are in fact composed of filler aggregates. *In situ* synthesized TiO₂ primary fillers in PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O nanocomposite have diameters below 10 nm, being smaller than Aeroxide P25 TiO₂ fillers which have an average diameter of 21 nm. These nanofillers are assembled to form well-dispersed aggregates of around 200 nm. In the PP-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O sample, the morphology is more complex and a wide range of domain size is observed. Small fillers seem rather spherical whereas big fillers have rod-shape morphology. There are also some holes in the observed section, induced by fillers snatched from the polypropylene due to the size of fillers and mostly to the poor compatibility between TiO₂ surface and PP matrix.

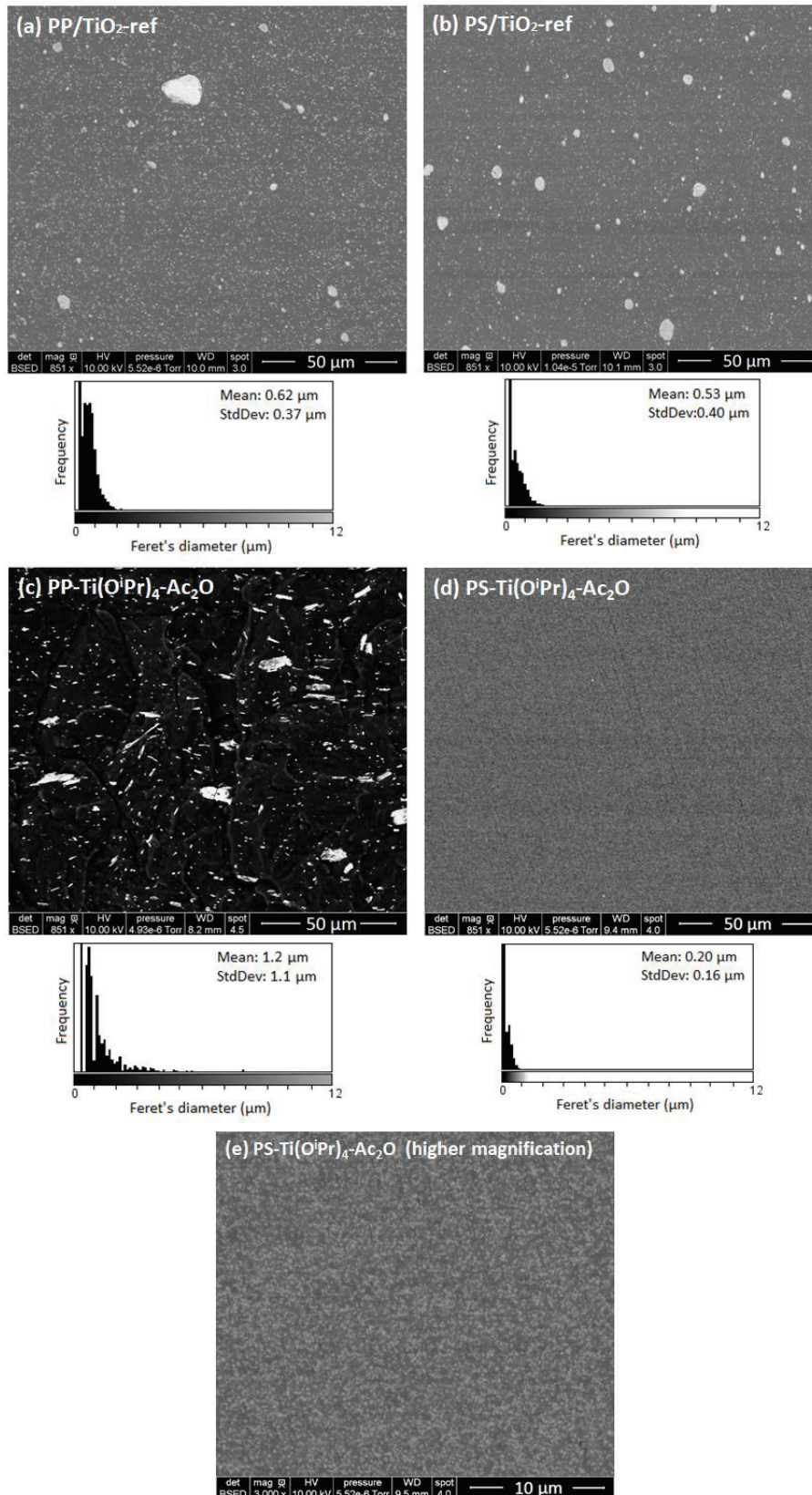


Figure III.2 - SEM images and Feret's diameter distribution of (a) PP/TiO₂ nanocomposites prepared by incorporation of Aeroxide P25 TiO₂ (PP/TiO₂-ref), (b) PS/TiO₂ nanocomposites prepared by incorporation of Aeroxide P25 TiO₂ (PS/TiO₂-ref), (c) PP/TiO₂ nanocomposites prepared by *in situ* NHSG synthesis from Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O (PP-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O), (d) PS/TiO₂ nanocomposites prepared by *in situ* NHSG synthesis from Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O (PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O), (e) PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O nanocomposite at higher magnification. Feret's diameters were measured by Image J software from SEM images.

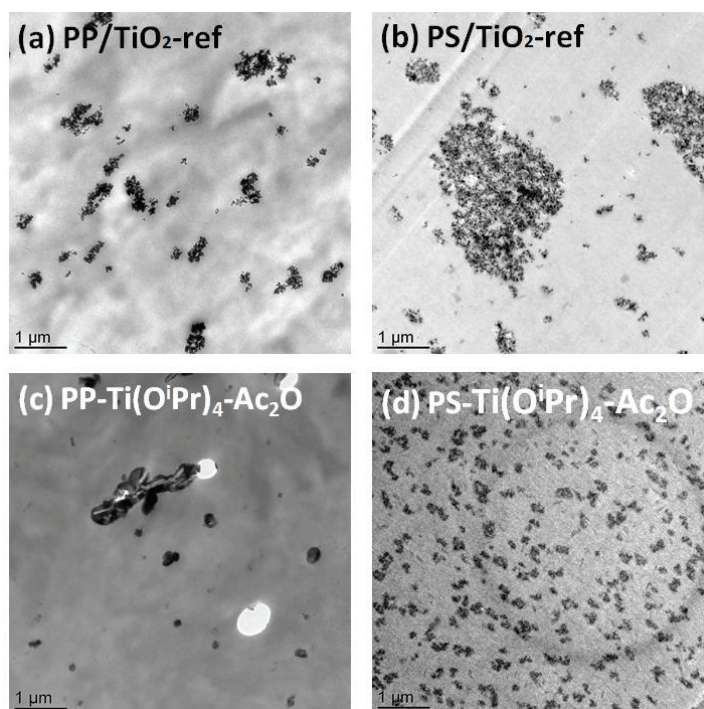


Figure III.3 - TEM images of (a) PP/TiO₂ nanocomposites prepared by incorporation of Aeroxide P25 TiO₂ (PP/TiO₂-ref), (b) PS/TiO₂ nanocomposites prepared by incorporation of Aeroxide P25 TiO₂ (PS/TiO₂-ref), (c) PP/TiO₂ nanocomposites prepared by *in situ* NHSG synthesis from Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O (PP-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O) and (d) PS/TiO₂ nanocomposites prepared by *in situ* NHSG synthesis from Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O (PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O)

These observations let us conclude that the NHSG chemistry allows the creation of TiO₂ in both PP and PS matrix and that the morphology is highly dependent on the polymer structure. The determination of solubility parameter allows giving a first clue to explain this difference of morphologies. However, it is very difficult with present elements to elucidate the contribution of respectively the polymer viscosity, the miscibility of the reactants but also the phase separation scenario depending on the NHSG reactions advancements.

The powder XRD patterns of the neat polymers and their respective polymer/TiO₂ nanocomposites at wide angles, *i.e.* between 5 and 50 ° are displayed in Figure III.4. Polypropylene is a semi-crystalline polymer and PP-ref diffractogram corresponds to the α -monoclinic form of the isotactic polypropylene.^[16] On the PP/TiO₂-ref diffractogram in Figure III.4(a), three new signals at 25.3 °, 37.8 ° and 47.9 ° are distinctly observed. These three signals are respectively related to (101), (004) and (200) of crystal planes of anatase TiO₂.^[17] However, in the PP-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite pattern, the absence of signals other than those of the polypropylene ones evidences that the *in situ* synthesized TiO₂ is in amorphous state. These observations are consistent with some results obtained for *in situ* hydrolytic sol-gel synthesis of TiO₂ in molten polypropylene and also with our first study

dedicated to the NHSG in the PP matrix.^[9,18] [Besançon *et al.* submit in feb. 2020 to Materials Chemistry and Physics].

Similar trends are observed for the PS-based composites (Figure III.4(b)). As polystyrene is an amorphous polymer, its X-ray diffractogram contains two broad signals at 10 ° and at 20 °. Signals due to the presence of TiO₂ in the PS/TiO₂-ref diffractogram are therefore easily distinguished. The same three signals corresponding to anatase structure as previously observed are present, as well as a weak signal at 27.4 ° corresponding to the (110) crystal plane of rutile form.^[17] In the PP/TiO₂-ref diffractogram, this signal is potentially present but overlap with the PP crystalline signal. Actually, the commercial TiO₂ used includes about 80 % of anatase phase and 20 % of rutile phase.^[19] The *in situ* synthesized TiO₂ is in amorphous state in the PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O nanocomposite as in the case of PP-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O.

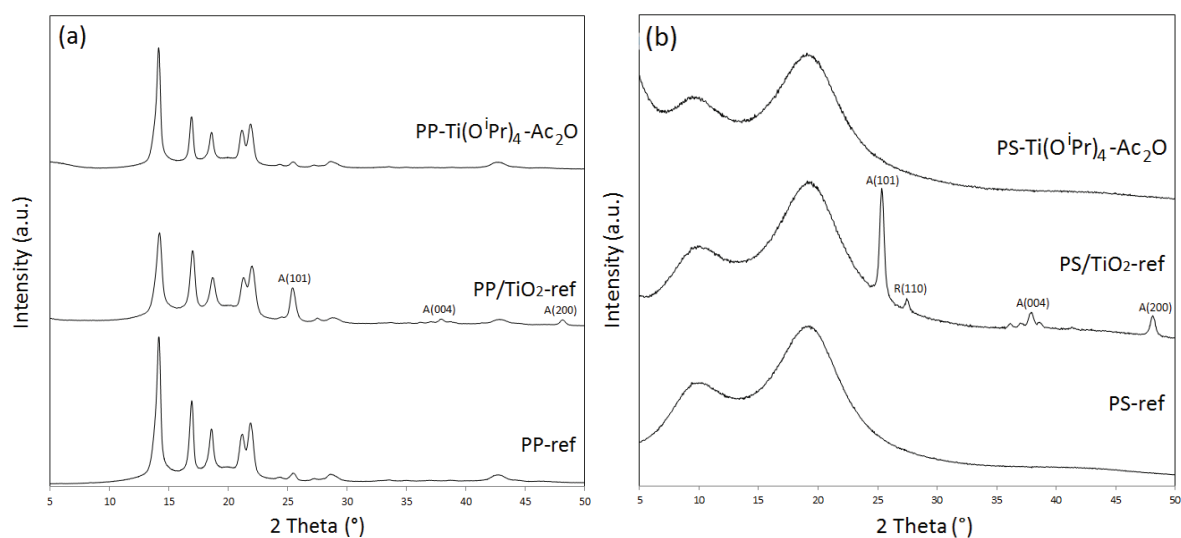


Figure III.4 - X-ray diffractograms at wide angles (5 to 50 °) of (a) PP-ref and PP-based nanocomposites and (b) PS-ref and PS-based nanocomposites

However, on the PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O diffractogram, a rise in signal intensity is observed at low angle. In order to further investigate the material behavior at low angle, XRD measurements were performed in the 2θ range between 1 and 6 °. Results are displayed in Figure III.5(a) for PP based systems and in Figure III.5(b) for PS based systems. Whatever the two polymer matrices, a broad signal is observed for *in situ* synthesized nanocomposites but not for the polymer and polymer/TiO₂ references. For PP-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O sample, this signal is centered at 5.5 ° whereas for the PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O nanocomposite, it is centered at 2.2 °. The intensity of this signal is also more important for the PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O sample. This signal has already been observed in other studies concerned with *in*

in situ generation of TiO₂ nanofillers. The signal around 5 ° is attributable to the TiO₂ fillers dispersion according to Bahloul *et al.*,^[18] who *in situ* synthesized PP/TiO₂ nanocomposites from hydrolysis-condensation reactions of titanium butoxide. A signal at low angle was also detected by Wu^[20] on the XRD pattern of PCL/TiO₂ and PCL-g-AA/TiO₂ elaborated by the *in situ* synthesis of TiO₂ fillers into the molten polymer. The signal was located at 2.9 ° for PCL/TiO₂ and at 2.6 ° for PCL-g-AA/TiO₂. The authors explained the shift of angle by a better nanofiller dispersion state in the PCL-g-AA/TiO₂ nanocomposite thanks to the grafted polymer. Based on these observations, our results could corroborate the most homogeneous dispersion observed by electron microscopy analysis for the PS based system. Note that the slope observed at very low angle is induced by the grazing incidence of the beam on the sample which involves that the direct beam is seen by the detector.

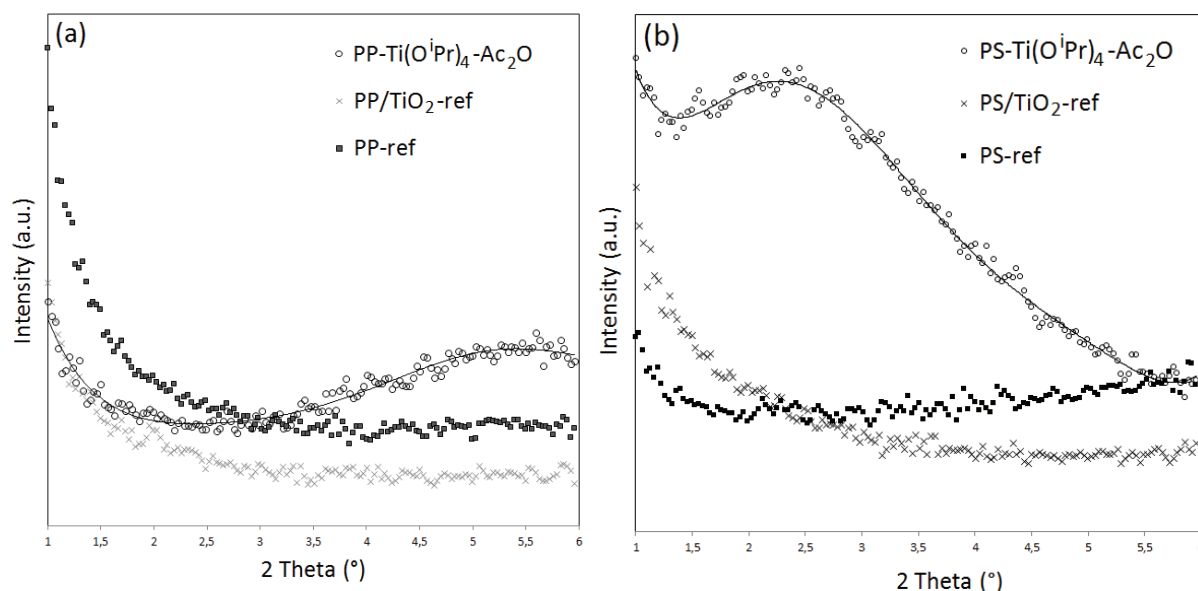


Figure III.5 - X-ray diffractograms at low angles (1 to 6 °) of (a) PP-ref and PP-based nanocomposites and (b) PS-ref and PS-based nanocomposites

TGA thermograms in Figure III.6 show the absence of mass loss before 300 °C for both PP-Ti(OiPr)₄-Ac₂O and PS-Ti(OiPr)₄-Ac₂O, confirming the complete evaporation of by-products during the synthesis, as previously postulated. A slight mass loss between 310 and 360 °C is observed in PP-Ti(OiPr)₄-Ac₂O and PS-Ti(OiPr)₄-Ac₂O samples thermograms, which could correspond to by-products elimination throughout the residual condensation reactions occurring during the TGA analysis.

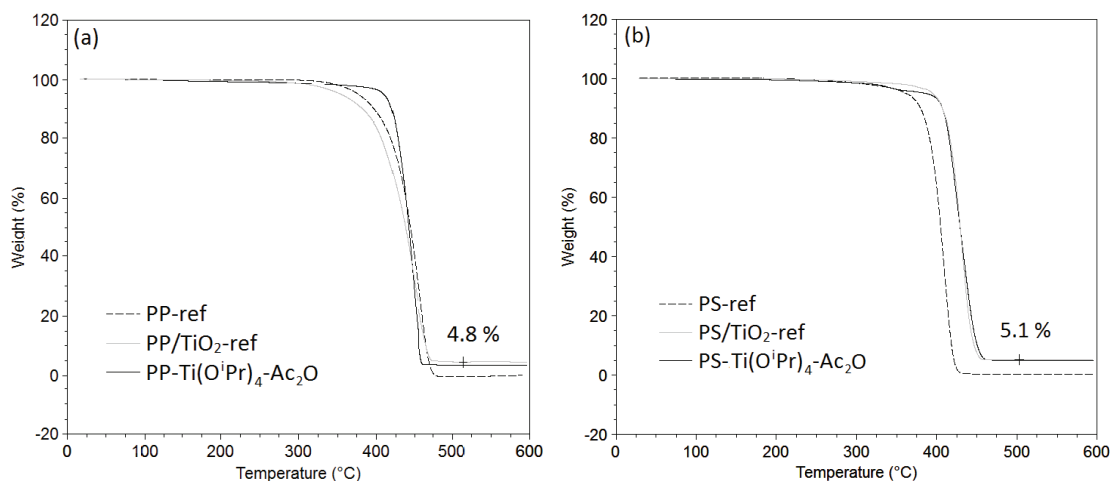


Figure III.6 - TGA thermograms of (a) PP-ref and PP-based nanocomposites and (b) PS-ref and PS-based nanocomposites. Analyses were performed under helium atmosphere with a heating rate of 10 °C min⁻¹

Overlay of PS-ref, PS/TiO₂-ref and PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O thermograms (Figure III.6(b)) evidences a modification of the degradation temperature range with the introduction of TiO₂ in the PS matrix. Actually, the polystyrene degradation for the neat polymer occurs between 350 and 440 °C, whereas the polystyrene matrix degradation for the two PS/TiO₂ composites starts at 380 °C. The presence of TiO₂ fillers leads to an improvement of the thermal stability of the PS matrix. This behavior has already been reported for PS/TiO₂ nanocomposites.^[21–23] According to the authors, the presence of TiO₂ nanofillers results in reduced mobility of the polymer chains and therefore enhances the energy needed for polystyrene chains breakage. A slight increase of polypropylene degradation temperature is also observed for PP-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O in comparison with PP-ref sample in Figure III.6(a). Actually, PP degradation starts at 385 °C for the PP-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite whereas for neat PP, the mass loss starts at lower temperature around 350 °C. It is noteworthy that it remains about 5 wt % of inorganic moieties after 500 °C in each nanocomposite, as expected.

In order to estimate the condensation degree of TiO₂ synthesized *in situ* by non-hydrolytic sol-gel reactions, XPS measurements were performed on PP-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O and PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composites. The atomic concentrations of the individual elements are as follows: 98.9 % C, 0.8 % O and 0.3 % Ti for the PP-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite and 95.0 % C, 3.9 % O and 0.2 % Ti for the PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite. According to the Ti/O ratio, a higher condensation degree is expected for PP-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite. Actually, the XPS analysis provides information about the condensation degree of synthesized titanium dioxide by quantifying Ti-O-Ti bonds in relation to Ti-O-C or Ti-O-H bonds. Deconvolution of the O(1s) signal for the two composites (Figure III.7) allows to determine the

different environments of oxygen atoms in the formed nanofillers: the signal at 529.9 eV was assigned to Ti-O-Ti and the signal at 531.8 eV to Ti-O-H or Ti-O-C^[18,24-28]. For PP-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O sample, 65 % of oxygen atoms are in Ti-O-Ti environment and 35 % of oxygen atoms are in Ti-O-C or Ti-O-H environments. The mean formula of the Ti domain is therefore Ti(O)_{1.58}(OR)_{0.84} which implies a condensation degree of 79 %. The condensation degree calculation was already detailed in a previous publication. [Besançon et al. submit in feb. 2020 to Materials Chemistry and Physics] For the PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O nanocomposite, a lower condensation degree is expected according to Ti/O ratio. The deconvolution of O(1s) signal (Figure III.7(b)) allows to determine that 11 % of O atoms are involved in Ti-O-Ti bonds and 89 % are involved in Ti-O-C or Ti-O-H bonds, giving a condensation degree of 20 %.

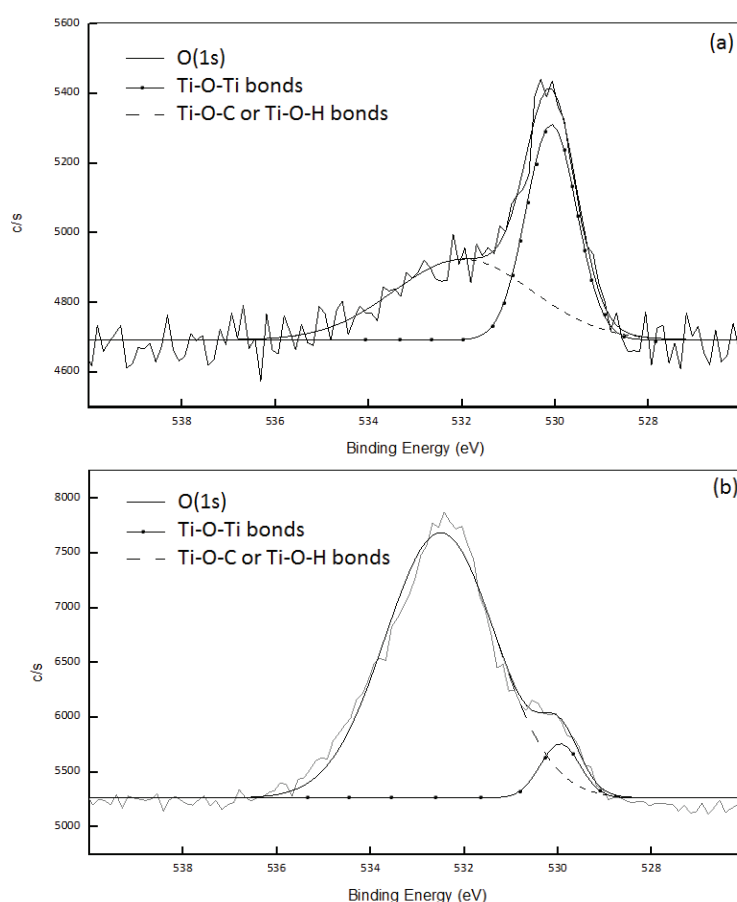


Figure III.7 - Deconvolution of the XPS O(1s) signal of (a) the PP-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O sample and (b) the PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O sample

In conclusion of this first part, the polymer matrix has a considerable influence on the *in situ* growth of TiO₂ fillers synthesized by the NHSG acetic anhydride route. Indeed, morphologies of PP and PS-based composites are significantly different: in the case of PP-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite,

obtained fillers are well-condensed with a mean size of 1.2 μm whereas in the case of PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite, nanofillers with diameter below 10 nm form aggregates of around 200 nm and present a low condensation degree.

2. Use of aromatic oxygen donors with polystyrene matrix

Based on these previous results, it appears interesting to study other oxygen donors and their impact on the nanofiller formation and resulting nanocomposite morphology. In particular, oxygen donors with aromatic groups should be suitable to promote interactions between TiO₂ fillers and polystyrene matrix. For that purpose, two aromatic molecules were selected as oxygen donor to react with Ti(OⁱPr)₄: benzoic anhydride and acetophenone. To estimate the affinity of these two molecules with the polystyrene matrix, solubility parameters were calculated according to Fedor's method.^[14] The theoretical values for benzoic anhydride and acetophenone are respectively 22.9 and 21.1 (MPa)^{1/2}, thus close to the value of polystyrene ($\delta_{\text{PS}} = 21.1 \text{ (MPa)}^{1/2}$) in particular for acetophenone.

First, the system with benzoic anhydride will be discussed. The expected non-hydrolytic sol-gel reaction is described in Figure III.8. It leads to isopropyl benzoate as by-product.

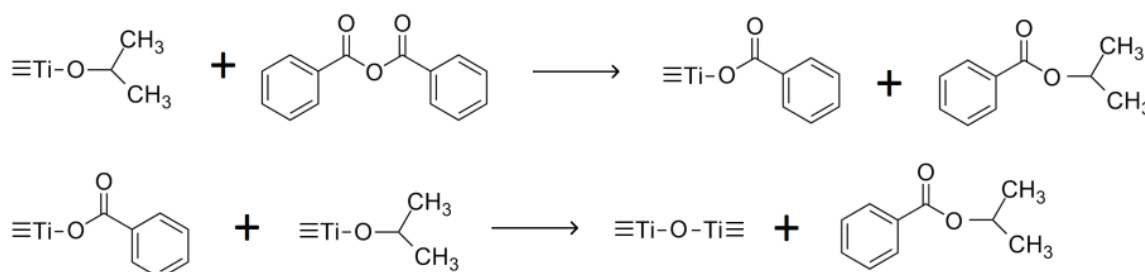


Figure III.8 - NMSG reaction scheme between titanium isopropoxide and benzoic anhydride

TDA-GC-MS coupling analyses were performed on the sample PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA with the aim to confirm the proposed reaction mechanism thanks to the identification of the molecules contained in the system (especially the formed by-product). Chromatogram with the identified molecules is displayed in Figure III.9. The predominant molecule in PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA nanocomposite is the expected isopropyl benzoate, at a retention time of 7.7 min. A small signal is also present at a retention time of about 2.3 min and corresponds to isopropanol, due to a marginal amount of hydrolytic reactions. No signal attributable to benzoic anhydride is present on the chromatogram, suggesting a complete conversion for the first reaction step.

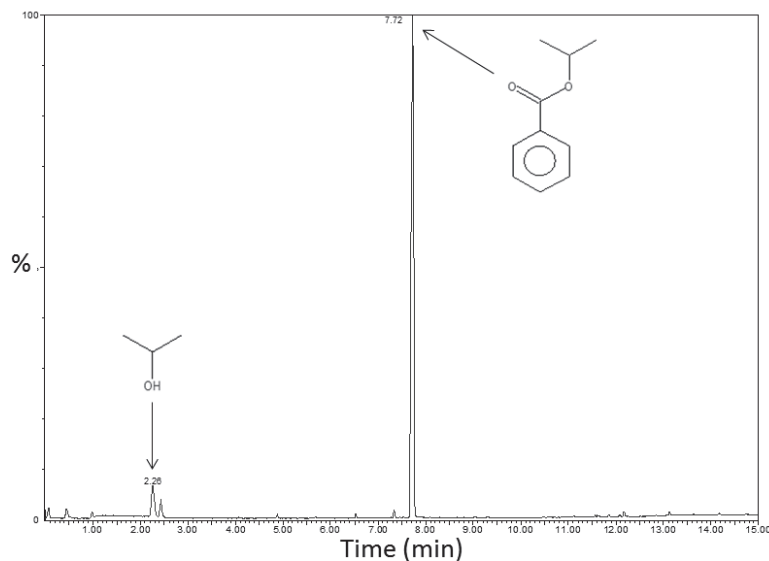


Figure III.9 - Chromatogram of the PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA nanocomposite with signals identification obtained by TDA-GC-MS coupling analyses (200 °C / 10 minutes)

By-products were extracted from the polystyrene matrix by immersion of the nanocomposite grounded into powder in glacial acetic acid for 24 h under stirring. The purified nanocomposite was recovered by filtration and analyzed. FTIR analyses on PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA sample before and after extraction allow confirming the efficiency of the extraction (Figure III.10). Total disappearance of signals corresponding to ester by-product (C=O stretching vibration of ester close to an aromatic group at 1712 cm⁻¹, C-O stretching vibrations of ester at 1272 cm⁻¹ and at 1090 cm⁻¹)^[29] is evidenced and confirms the efficiency of the purification. Moreover, the absence of signal at 1770 cm⁻¹ confirms the complete conversion of benzoic anhydride.

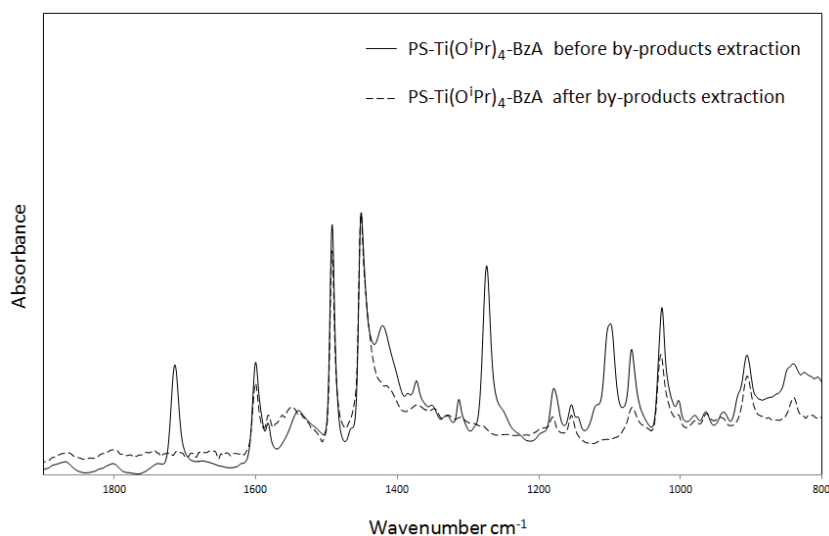


Figure III.10 - FTIR spectra of PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA nanocomposite before and after by-products extraction by immersion in glacial acetic acid for 24 h

Another way to ascertain the by-products extraction in PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA nanocomposite is to perform an analysis by thermogravimetric analyses. TGA thermograms before and after extraction are displayed in Figure III.11. Before extraction, a mass loss of 14 wt % is observed between 100 °C and 350 °C that could be assigned to isopropyl benzoate. For a complete condensation, the theoretical amount of isopropyl benzoate in composite is 29 wt %. However, as the boiling point of this ester is 218 °C, i.e. lower than the reaction temperature, a part of by-product could have evaporated during the nanocomposite elaboration in internal mixer. Consequently, no conclusion on the condensation degree can be drawn from TGA results. After by-products extraction, a low mass loss of 2.6 % still occurred before 350 °C, potentially due to condensation reactions occurring during the analysis. It is noteworthy that after the polystyrene degradation, it remains 3.5 wt % of inorganic residue in the nanocomposite before by-products extraction which is relatively consistent with the expected amount of inorganic fraction of 5 wt %. However, a part of inorganic compound was also probably extracted from the nanocomposite during the immersion in acetic acid. Indeed, the amount of inorganic residue at 525 °C (2.3 wt %) is lower than that measured before extraction (3.5 wt %).

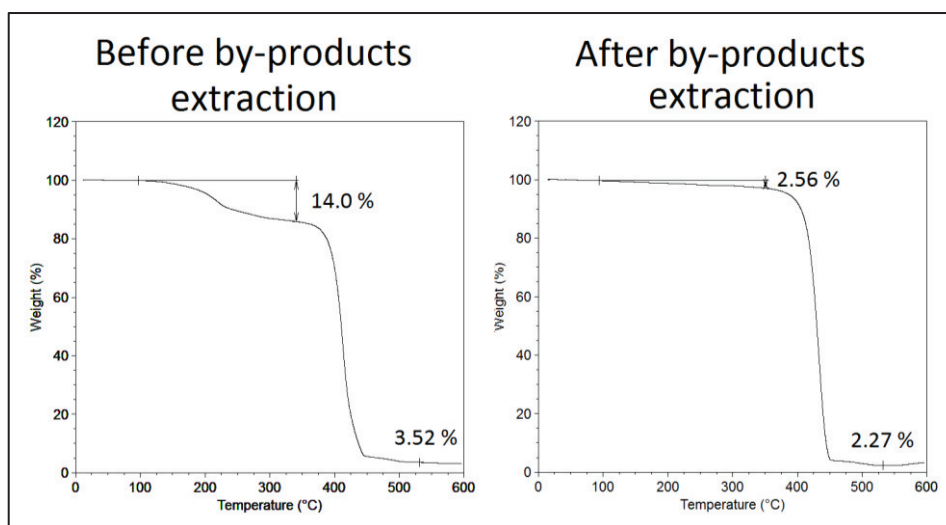


Figure III.11 - TGA thermograms of PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA nanocomposite synthesized from Ti(OⁱPr)₄ and benzoic anhydride before and after by-products extraction by immersion in glacial acetic acid for 24 h

As previously described, the condensation degree was determined by XPS analysis on purified sample, according to the respective area of the two signals at 530 eV and 532eV (Figure III.12). A condensation degree value of 26 % is obtained, slightly higher than the condensation degree of 20 % determined for TiO₂ synthesized from acetic anhydride in the PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O nanocomposite. Wang *et al.*^[13] also obtained a low condensation degree for the synthesis of TiO₂

fillers by the benzoic anhydride route in toluene. Indeed, a calcination yield of 53 % was determined for this sample whereas the calcination yields for samples prepared by the ether and acetophenone routes were very high (> 90 %).

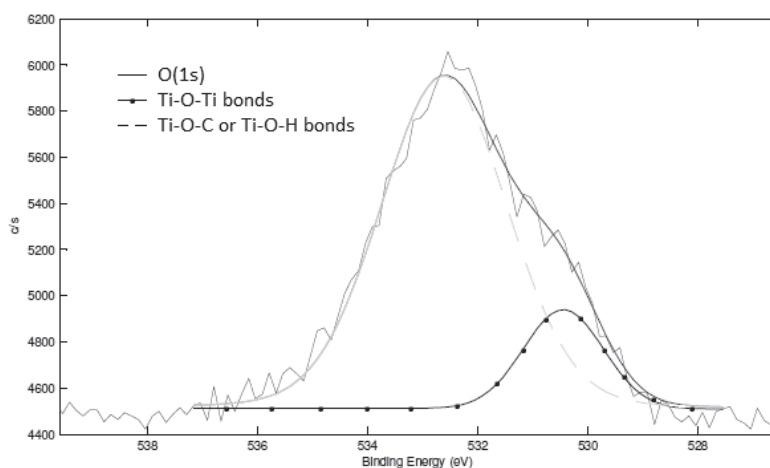


Figure III.12 - Deconvolution of the XPS O(1s) peak of the PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA nanocomposite

The dispersion state of TiO₂ fillers in PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA sample was investigated by electron microscopy. SEM and TEM micrographs are displayed in Figure III.13. The *in situ* synthesis of TiO₂ from Ti(OⁱPr)₄ and benzoic anhydride leads to the formation of nano-objects with a homogeneous dispersion according SEM images. TEM observations of the nanocomposite revealed a platelet-like morphology, with fillers observed on the edge, which is also evidenced by the TEM image of extracted fillers. The thickness of fillers appears lower than 50 nm on the TEM micrograph of PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA nanocomposite, and their length is in the micrometer range. This filler shape is very different compared with PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O sample. Actually, three factors have a significant influence on the morphology of obtained fillers: the nature of residual groups, the synthesis route and the solvent.^[13] The presence of phenyl groups in the case of PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA sample could lead to the formation of π - π interactions between aromatic rings of polystyrene matrix and aromatic rings of benzoate groups which could influence the growth and shape of the TiO₂ fillers.

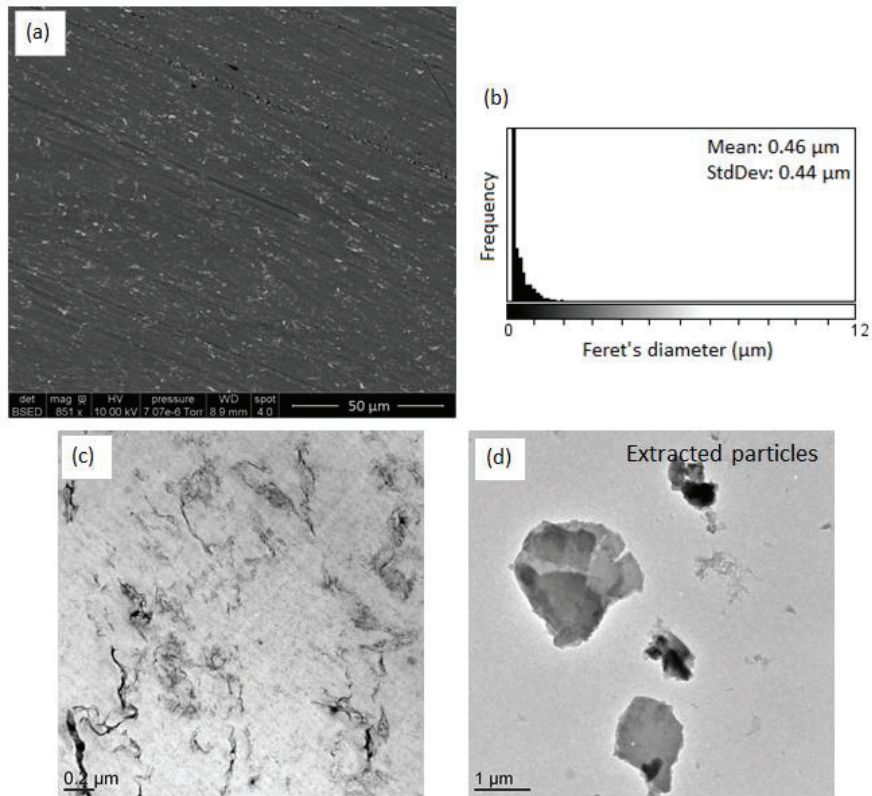


Figure III.13 - (a) SEM image of PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA nanocomposite, (b) Feret's diameter distribution of observed objects on the SEM micrograph, (c) TEM image of PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA nanocomposite and (d) TEM image of extracted fillers from PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA nanocomposite

Similarly to our previous observations, TiO₂ synthesized *in situ* by the benzoic anhydride route in our experimental conditions is amorphous, as shown by X-ray diffractograms in Figure III.14. A broad signal is present at low angle (at 5.01 °) in the PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA diffractogram. As seen for PP-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O and PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O nanocomposites, the presence of this signal suggests a fillers organization at long distance.

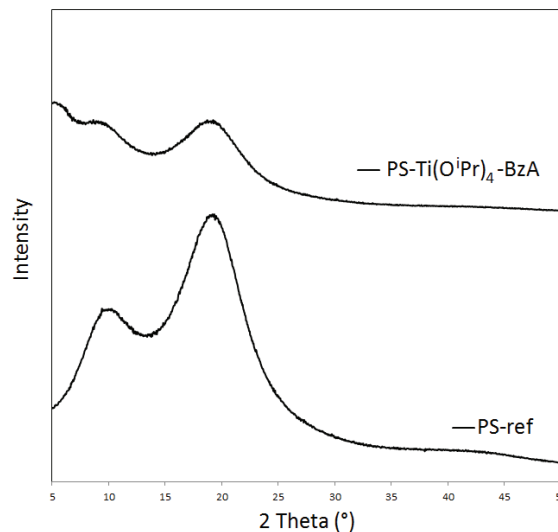


Figure III.14 - X-ray diffractograms of PS-ref and PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA nanocomposite

In the literature, another aromatic oxygen donor was used for the synthesis of TiO₂ and BaTiO₃ which is the acetophenone.^[13,30,31] Reaction mechanism between Ti(OⁱPr)₄ and ketones were proposed by Garnweitner *et al.* (Figure III.15). This reaction involves the elimination of 1,3-diphenylbut-2-en-1-one (dypnone) and isopropanol. Another mechanism has been proposed by Pazik *et al.*^[32] and leads to the formation of the ketal compound PhCMe(OⁱPr)₂ considering two equivalent of acetophenone in relation to Ti atoms.

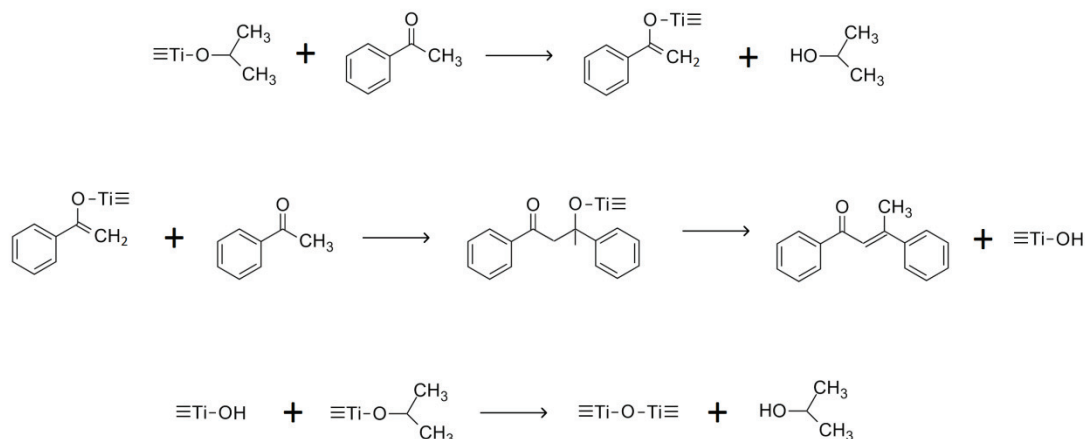


Figure III.15 - Proposed NHSG reaction scheme between titanium isopropoxide and acetophenone

TDA-GC-MS coupling analyses were performed on the PS-Ti(OⁱPr)₄-Aph nanocomposite for confirming the proposed reaction mechanism. Chromatogram with corresponding molecules identified by mass spectrometry is displayed in Figure III.16. The first signal at 2.3 min corresponds to isopropanol which is an expected by-product of the reaction mechanism described in Figure III.15. The highest signal is attributable to styrene and can be the result of residual monomers of the polystyrene matrix or a reductive dehydration of acetophenone with isopropanol.^[33] A small amount of styrene is actually present in the chromatogram of the PS matrix (not shown) but the presence of styrene can be explained by the contribution of the two phenomena mentioned above. The presence of a signal for prop-1-en-1-ylbenzene at 5.2 min can be explained by the same way. A part of acetophenone did not react, as evidenced by the presence of the signal at 6.2 min. Neither dypnone nor PhCMe(OⁱPr)₂ are present in the PS-Ti(OⁱPr)₄-Aph composite according to this analysis. Indeed, the formation of dypnone would involve the presence of a signal at around 12.3 min in the chromatogram. However, some other molecules with two aromatic groups were identified: 1,3-dimethyl-2-phenylbenzene, 3-phenylbut-1-en-1-ylbenzene and 1,3-diphenylpropan-1-one. These molecules could result from reactions between intermediate reactants and by-products. Reaction mechanism is not as simple as described previously by Garnweitner *et al.*^[30]

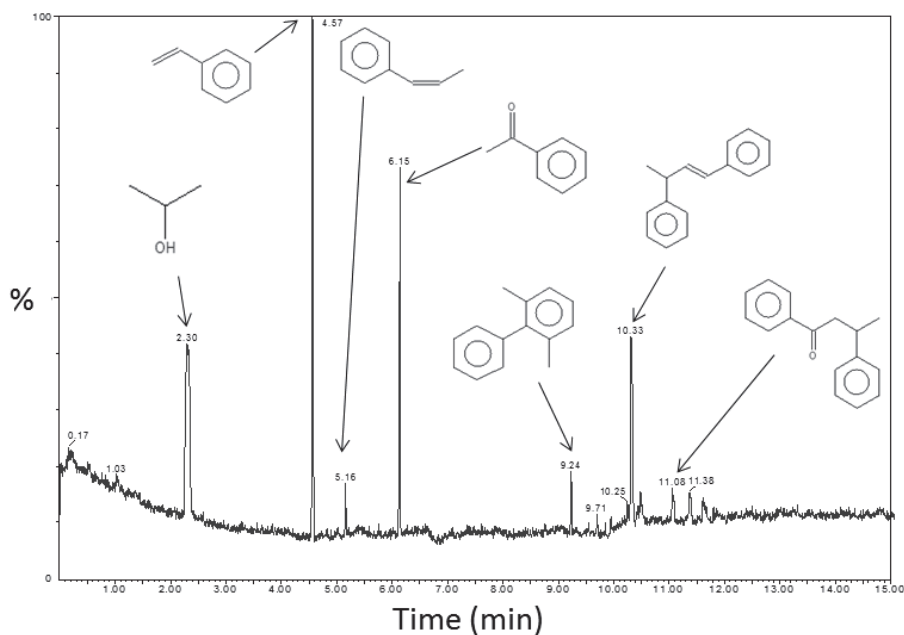


Figure III.16 - Chromatogram of PS-Ti(OⁱPr)₄-Aph nanocomposite with signals identification obtained by TDA-GC-MS coupling analyses (200 °C / 10 minutes)

As for PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA sample, residual reactants and by-products were extracted from the polystyrene matrix by immersion of nanocomposites grounded into powder in glacial acetic acid for 24 h under stirring. In order to ascertain the elimination of residual acetophenone and by-products, TGA analyses before and after extraction were performed (Figure III.17).

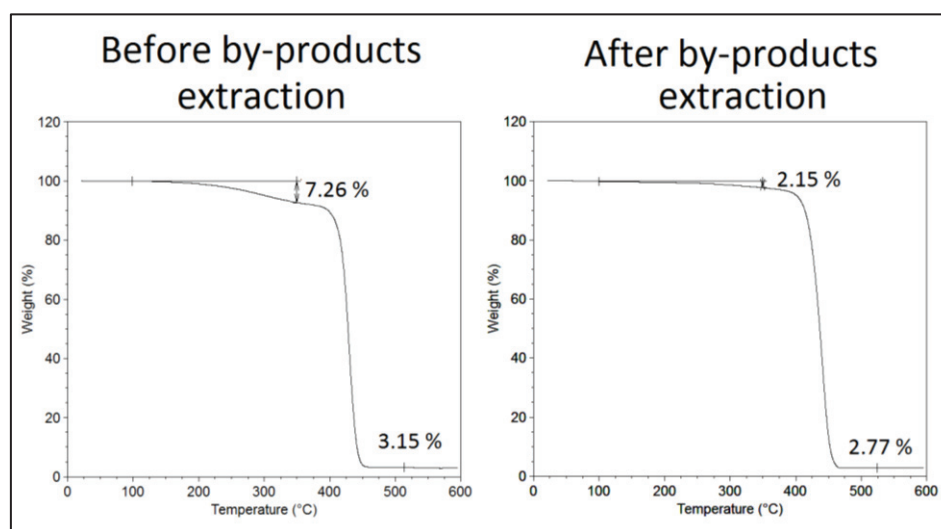


Figure III.17 - TGA thermograms of PS-Ti(OⁱPr)₄-Aph nanocomposite synthesized from Ti(OⁱPr)₄ and acetophenone before and after by-products extraction by immersion in glacial acetic acid for 24 h

Thermogram before extraction depicted a mass loss between 100 °C and 350 °C of around 7.3 wt %. As seen by TDA-GC-MS coupling analyses, this mass loss corresponds to residual acetophenone and reaction by-products. The expected amount of by-product for a complete condensation is around 16 wt % but the presence of unreacted oxygen donor and the possible evaporation of isopropanol and dypnone during the synthesis prevent the determination of a condensation degree. Residual inorganic part at 525 °C is also lower than expected (3.2 wt % instead of 5 wt %). The immersion of nanocomposite in acetic acid allows extracting acetophenone and by-products. Their elimination can explain a lower amount of final inorganic part. Another explanation for this low inorganic residue at high temperature could be, as in the case of PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA nanocomposite, that a part of TiO₂ fillers or, if low-condensed, a part of titanium complexes could also be extracted from the nanocomposite.

All further characterizations were performed on purified PS-Ti(OⁱPr)₄-Aph sample, *i.e.* after extraction step by immersion in acetic acid.

XPS analysis was used to determine the condensation degree of the NHSG reaction. From the C, O and Ti atomic concentration of 97.5, 1.1 and 0.3 % respectively and from the area of the O(1s) signal at around 530 eV and 532 eV (Ti-O-Ti and Ti-O-H or Ti-O-C respectively) (Figure III.18), a condensation degree of 45 % was determined which is higher than for PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA sample (26 %).

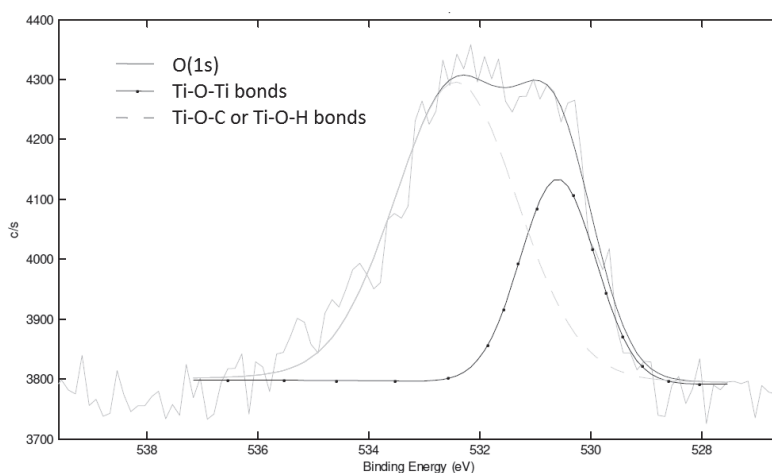


Figure III.18 - Deconvolution of the XPS O(1s) peak of the PS-Ti(OⁱPr)₄-Aph nanocomposite

SEM and TEM micrographs of the PS-Ti(OⁱPr)₄-Aph nanocomposite and extracted fillers are displayed in Figure III.19. On the SEM and TEM micrographs of the nanocomposite, we can observe that the use of acetophenone as oxygen donor leads to the formation of TiO₂ nanofillers forming

homogeneously dispersed aggregates with a mean diameter of 900 nm. The morphology and the organization of TiO₂ fillers in the PS matrix are close to the ones observed for PS-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O composite. The TEM micrograph of extracted fillers (Figure III.19(d)) shows the presence of single fillers and aggregates. The mean Feret's diameter of primary fillers was determined by Image J software and is of 15 nm ± 4.2 nm. Although the oxygen donor has an aromatic group, the TiO₂ fillers morphology is quite different from that of TiO₂ fillers synthesized from benzoic anhydride.

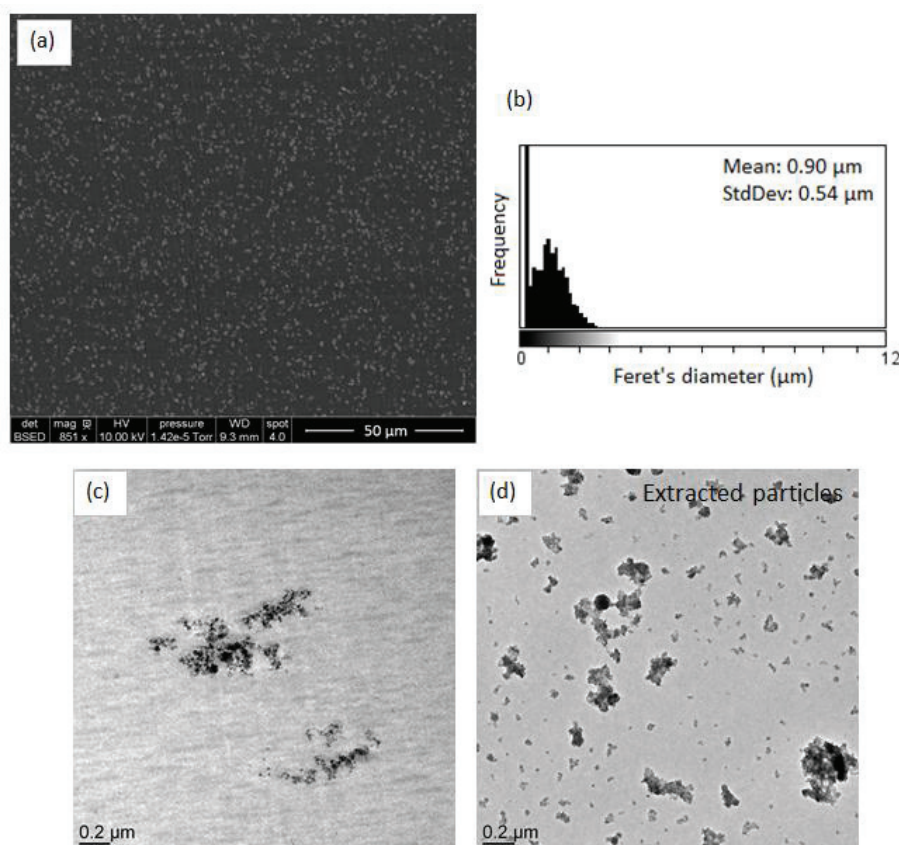


Figure III.19 - (a) SEM image of PS-Ti(OⁱPr)₄-Aph nanocomposite, (b) Feret's diameter distribution of observed objects on the SEM micrograph, (c) TEM image of PS-Ti(OⁱPr)₄-Aph nanocomposite and (d) TEM image of extracted fillers from PS-Ti(OⁱPr)₄-Aph nanocomposite

Again, TiO₂ synthesized *in situ* in viscous polystyrene is amorphous, as shown by X-ray diffractogram at wide angle in Figure III.20. A slight increase of the intensity is observed in the PS-Ti(OⁱPr)₄-Aph pattern at low angle and could suggest an organization of fillers at long distance as seen previously for the other systems.

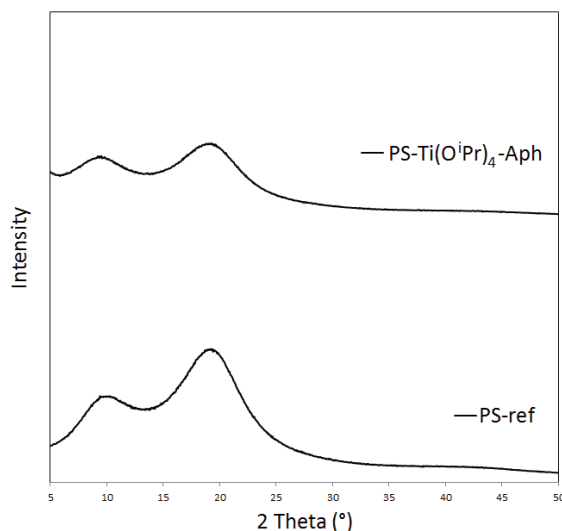


Figure III.20 - X-ray diffractograms of PS-ref and PS-Ti(OⁱPr)₄-Aph nanocomposites

As described in several publications on non-hydrolytic sol-gel reactions in solvent medium^[13,34,35], oxygen donor plays an essential role on the particles morphology and dispersion. It is also the case in this work in which the polystyrene acts as a solvent. The selection of the non-hydrolytic sol-gel route and the oxygen donor allow tuning the particles morphology. In our case, we underlined this potentiality by comparing two aromatic oxygen donors which lead to distinct morphologies. Nevertheless, we have to take into account that the reactive medium is very complex due to its viscosity, nature of the reactants and of the by-products and thus it is very difficult to completely predict the scenario of the inorganic phase building.

IV. Conclusion

The aim of this study was, in a first part, to evaluate the influence of the polymer matrix on the size and dispersion of TiO₂ fillers *in situ* synthesized in a viscous polymer by non-hydrolytic sol-gel route. In the second part, the impact of the oxygen donor and therefore of the NHSG route on size and morphology of TiO₂ fillers was investigated.

The same NHSG route between Ti(OⁱPr)₄ and acetic anhydride leads to the formation of different size of TiO₂ fillers with different condensation degrees depending on the polymer matrix used. SEM, TEM and XPS characterizations showed that in PP-based composite, TiO₂ fillers have size around 1 μm and are well-condensed (79 %) whereas in PS-based composite, synthesized TiO₂ nanofillers of few nanometers form aggregates with size around 200 nm. Moreover, TiO₂ fillers

synthesized in PS matrix present a lower condensation degree (20 %). This difference not yet elucidated could provide from a difference in viscosity or specific interactions between the reactants and the polymer matrices.

The non-hydrolytic sol-gel chemistry gives an original way to modify the filler size and morphology through the choice of the oxygen donor. PS/TiO₂ nanocomposites synthesized from benzoic anhydride or acetophenone as oxygen donor depicted respectively a platelet-like fillers morphology for the PS-Ti(OⁱPr)₄-BzA whereas in the case of the PS-Ti(OⁱPr)₄-Aph nanocomposite, primary nanoparticles with approximately 15 nm in diameter are assembled in aggregates close to the micrometer. Besides, XPS analyses indicated a higher condensation degree for TiO₂ fillers synthesized from acetophenone than from benzoic anhydride (45 % and 26 % respectively). These first results on the non-hydrolytic sol-gel route transposed in viscous medium conditions are very encouraging as they highlighted the impact of the nature of the oxygen donor on the morphology of the created TiO₂. Further investigations have to be carried out to generalize this concept.

References

- [1] Kumari, Y.; Jangir, L.K.; Kumar, A.; Kumar, M.; Swami, K.C.; Awasthi, K. Structural and Morphological Study of PS-TiO₂ Nanocomposite Membranes. *Macromolecular Symposia* **2015**, *357*(1), 200–205.
- [2] Zan, L.; Tian, L.; Liu, Z.; Peng, Z. A new polystyrene–TiO₂ nanocomposite film and its photocatalytic degradation. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *264*(2), 237–242.
- [3] Womble, M.D.; Herbsommer, J.; Lee, Y.-J.; Hsu, J.W.P. Effects of TiO₂ nanoparticle size and concentration on dielectric properties of polypropylene nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*(12), 9149–9159.
- [4] Radad, K.; Al-Shraim, M.; Moldzio, R.; Rausch, W.-D. Recent advances in benefits and hazards of engineered nanoparticles. *Environmental Toxicology and Pharmacology* **2012**, *34*(3), 661–672.
- [5] Bounor-Legaré, V.; Cassagnau, P. *In situ* synthesis of organic–inorganic hybrids or nanocomposites from sol–gel chemistry in molten polymers. *Progress in Polymer Science* **2014**, *39*(8), 1473–1497.
- [6] Hu, Q.; Marand, E. *In situ* formation of nanosized TiO₂ domains within poly(amide–imide) by a sol–gel process. *Polymer* **1999**, *40*(17), 4833–4843.
- [7] Bahloul, W. *In Situ Synthesis of Titanium Dioxide by Hydrolysis-Condensation Reactions in Molten Polypropylene Matrix*, **2013**.
- [8] Oliveira, M.; Nogueira, R.; Machado, A.V. Hybrid Nanocomposite Preparation in a Batch Mixer and a Twin-Screw Extruder. *Adv. Polym. Technol.* **2013**, *32*(S1), E732–E740.
- [9] Silva, R.P.; Oliveira, R.V.B. Non-isothermal degradation kinetics and morphology of PP/TiO₂ nanocomposites using titanium n-butoxide precursor. *Int J Plast Technol* **2016**, *20*(2), 364–377.
- [10] Livage, J. Basic Principles of Sol-Gel Chemistry. In *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*; Aegerter, M.A., Mennig, M., Eds. Springer US: Boston, MA, **2004**; 3–14.
- [11] Hu, L.; Yoko, T.; Kozuka, H.; Sakka, S. Effects of Solvent on Properties of Sol Gel-Derived TiO₂ Coating Films. *Thin Solid Films* **1992**, *219*(1–2), 18–23.
- [12] Jiang, W.; Cheng, S.; Zhu, Q.; Liu, J. Effects of Solvents on Synthesis and Dispersion of Zircon Powder via Non-hydrolytic Sol-gel Route. In *High-Performance Ceramics Vii, Pts 1 and 2*; Pan, W., Gong, J.H., Eds. Trans Tech Publications Ltd: Durnten-Zurich, **2012**; Vols. 512–515, , 54–58.
- [13] Wang, Y.; Bouchneb, M.; Alauzun, J.G.; Mutin, P.H. Tuning Texture and Morphology of Mesoporous TiO₂ by Non-Hydrolytic Sol-Gel Syntheses. *Molecules* **2018**, *23*(11).
- [14] Fedors, R.F. A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. *Polymer Engineering & Science* **1974**, *14*(2), 147–154.
- [15] Barton, A.M. *Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*. Routledge: , **2018**; 794 pp.
- [16] Karacan, I.; Benli, H. An X-ray Diffraction study for isotactic polypropylene fibers produced with take-up speeds of 2500-4250 m/min. *Tekstil ve Konfeksiyon* **2011**, *21*, 201–209.
- [17] Sakurai, K.; Mizusawa, M. X-ray Diffraction Imaging of Anatase and Rutile. *Anal. Chem.* **2010**, *82*(9), 3519–3522.
- [18] Bahloul, W.; Mélis, F.; Bounor-Legaré, V.; Cassagnau, P. Structural characterisation and antibacterial activity of PP/TiO₂ nanocomposites prepared by an *in situ* sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *134*(1), 399–406.

- [19] Jiang, X.; Manawan, M.; Feng, T.; Qian, R.; Zhao, T.; Zhou, G.; Kong, F.; Wang, Q.; Dai, S.; Pan, J.H. Anatase and rutile in evonik aerioxide P25: Heterojunctioned or individual nanoparticles? *Catal. Today* **2018**, *300*, 12–17.
- [20] Wu, C.-S. *In situ* polymerization of titanium isopropoxide in polycaprolactone: Properties and characterization of the hybrid nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *92*(3), 1749–1757.
- [21] Madani, M.; Sharifi-Sanjani, N.; Hasan-Kaviar, A.; Choghazardi, M.; Faridi-Majidi, R.; Hamouda, A.S. PS/TiO₂ (Polystyrene/Titanium Dioxide) Composite Nanofibers With Higher Surface-to-Volume Ratio Prepared by Electrospinning: Morphology and Thermal Properties. *Polym. Eng. Sci.* **2013**, *53*(11), 2407–2412.
- [22] Dzunuzovic, E.; Vodnik, V.; Jeremic, K.; Nedejkovic, J.M. Thermal properties of PS/TiO₂ nanocomposites obtained by in situ bulk radical polymerization of styrene. *Mater. Lett.* **2009**, *63*(11), 908–910.
- [23] Wu, Y.; Song, L.; Hu, Y. Thermal Properties and Combustion Behaviors of Polystyrene/Surface-Modified TiO₂ Nanotubes Nanocomposites. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2012**, *51*(6), 647–653.
- [24] Hamden, Z.; Bouattour, S.; Ferraria, A.M.; Ferreira, D.P.; Vieira Ferreira, L.F.; Botelho do Rego, A.M.; Boufi, S. *In situ* generation of TiO₂ nanoparticles using chitosan as a template and their photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2016**, *321*, 211–222.
- [25] Barlier, V.; Bounor-Legaré, V.; Boiteux, G.; Davenas, J.; Léonard, 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**, *254*(17), 5408–5412.
- [26] Ge, L.; Xu, M.; Fang, H.; Sun, M. Preparation of TiO₂ thin films from autoclaved sol containing needle-like anatase crystals. *Applied Surface Science* **2006**, *253*(2), 720–725.
- [27] Gao, Y.; Masuda, Y.; Koumoto, K. Light-Excited Superhydrophilicity of Amorphous TiO₂ Thin Films Deposited in an Aqueous Peroxotitanate Solution. *Langmuir* **2004**, *20*(8), 3188–3194.
- [28] Shaikh, T.; Rathore, A.; Kaur, H. Poly (Lactic Acid) Grafting of TiO₂ Nanoparticles : A Shift in Dye Degradation Performance of TiO₂ from UV to Solar Light. *ChemistrySelect* **2017**, *2*(23), 6901–6908.
- [29] Ystenes, M.; Rytter, E. Fourier transform infrared spectra of three titanium tetrachloride-ethyl benzoate complexes. Assignment based on five isotopic homologues and extension of the ethyl benzoate force field. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1992**, *48*(4), 543–555.
- [30] Garnweitner, G.; Antonietti, M.; Niederberger, M. Nonaqueous synthesis of crystalline anatase nanoparticles in simple ketones and aldehydes as oxygen-supplying agents. *Chem. Commun.* **2005**, (3), 397–399.
- [31] Wu, Y.; Liu, H.; Xu, B.-Q. Solvothermal synthesis of TiO₂: Anatase nanocrystals and rutile nanofibres from TiCl₄ in acetone. *Applied Organometallic Chemistry* **2007**, *21*, 146–149.
- [32] Pazik, R.; Tekoriute, R.; Hakansson, S.; Wiglusz, R.; Streck, W.; Seisenbaeva, G.A.; Gun'ko, Y.K.; Kessler, V.G. Precursor and Solvent Effects in the Nonhydrolytic Synthesis of Complex Oxide Nanoparticles for Bioimaging Applications by the Ether Elimination (Bradley) Reaction. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*(28), 6820–6826.
- [33] Ganesan, K.; Pillai, C.N. Reactions of acetophenone with alcohols over oxide catalysts: Alkylation of ketones by alcohols. *Journal of Catalysis* **1989**, *118*(2), 371–389.
- [34] Niederberger, M.; Garnweitner, G. Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*(28), 7282–7302.

[35] Joo, J.; Kwon, S.G.; Yu, T.; Cho, M.; Lee, J.; Yoon, J.; Hyeon, T. Large-Scale Synthesis of TiO₂ Nanorods via Nonhydrolytic Sol–Gel Ester Elimination Reaction and Their Application to Photocatalytic Inactivation of E. coli. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*(32), 15297–15302.

CHAPITRE 4

In situ synthesis of titanium
phosphonate by a non-hydrolytic sol-gel
route into a viscous polymer medium

Objectifs

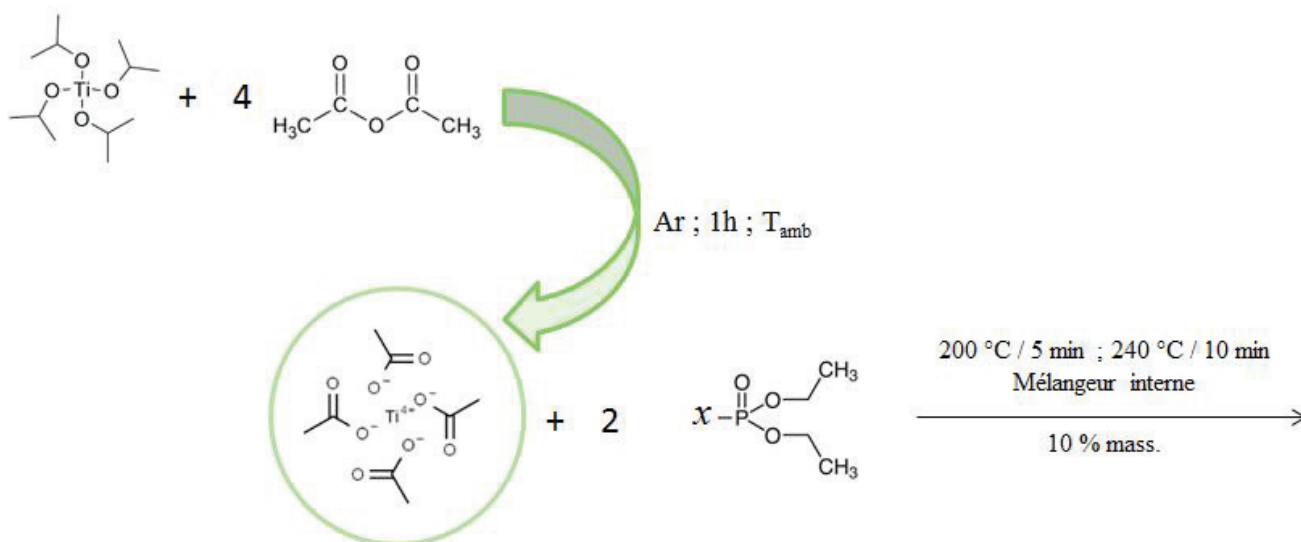
D'après la littérature, le procédé sol-gel non-hydrolytique ne permet pas seulement de synthétiser des oxydes métalliques mais également des phosphonates métalliques lamellaires.^[1] Des études menées par nos partenaires à Montpellier ont permis de montrer que le diéthyl x-phosphonate (avec x- un groupement alkyle, benzyle ou phényle) est capable de réagir avec un précurseur de dioxyde de titane en formant des liaisons P-O-Ti. Cependant, la réaction entre un diéthyl x-phosphonate et l'isopropoxyde de titane n'est pas assez rapide pour pouvoir être transposée en extrusion réactive. Une solution a été trouvée pour contourner ce problème : l'utilisation d'un précurseur de dioxyde de titane « intermédiaire », issu de la réaction entre l'isopropoxyde de titane et quatre équivalents d'anhydride acétique à température ambiante. Cette réaction exothermique est complète en quelques minutes et forme le tétraacétate de titane (Ti(OAc)₄). Grâce à cette stratégie, la synthèse *in situ* de phosphonates de titane a pu être testée en mélangeur interne, dans le polypropylène ou dans le polystyrène suivant la nature du phosphonate utilisé.

Ce chapitre se divise en deux parties. Une première partie est axée sur la synthèse *in situ* de composite PP/phosphonate de titane. Le diéthyl octylphosphonate a été choisi pour sa chaîne alkyle à huit carbones qui devrait permettre une bonne compatibilité avec la matrice polypropylène. La seconde partie concerne également la synthèse *in situ* de phosphonates de titane mais cette fois dans une matrice polystyrène. Les deux phosphonates utilisés dans ce but possèdent un groupement aromatique. Il s'agit du diéthyl phénylphosphonate (DEPP) et du diéthyl benzylphosphonate (DEBP).

Afin de valider la formation de phosphonate de titane, les nanocomposites ont été analysés par infrarouge à transformée de Fourier et par RMN solide du phosphore. Ces deux analyses ont permis de mettre en évidence la présence de liaisons P-O-Ti pour tous les composites, montrant ainsi l'efficacité de la synthèse de phosphonate de titane *in situ* dans des matrices polymères en un temps court. Cependant, dans nos conditions expérimentales, une partie du diéthyl phosphonate n'a pas réagi.

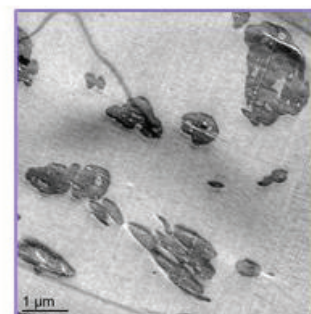
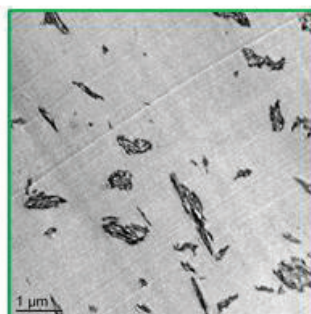
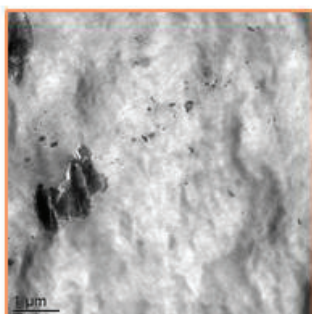
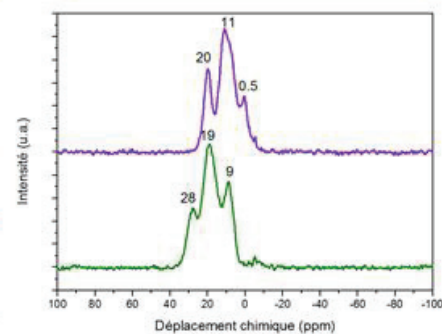
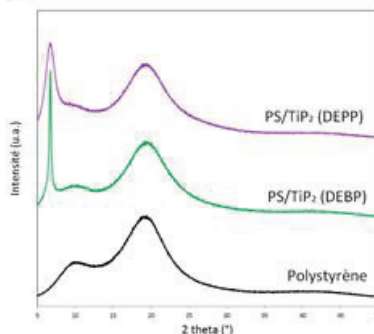
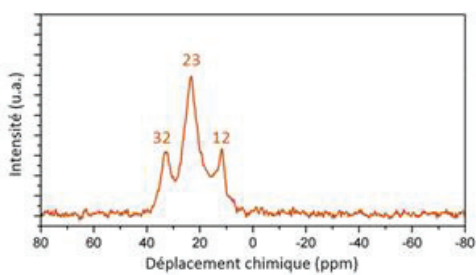
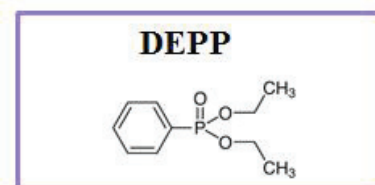
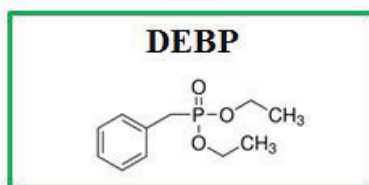
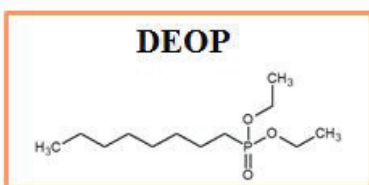
Pour le composite PP/phosphonate de titane, le spectre DRX ne comporte aucun signal pouvant correspondre à une phase lamellaire, ni à une phase cristalline du TiO₂. Les charges obtenues ont un diamètre moyen de 900 nm. Pour les deux composites PS/phosphonates de titane, les analyses DRX montrent l'apparition d'un signal à 6.7 ° caractéristique de la présence de composé lamellaire. Les observations en microscopie électronique en transmission confirment la présence de

charges avec des morphologies lamellaires. Des agglomérats d'environ 500 nm sont observés avec l'utilisation du DEBP alors que des agrégats de plusieurs micromètres sont formés avec l'utilisation du DEPP. Comme pour les chapitres précédents, une représentation schématique de la méthodologie et des résultats marquants suit cette introduction.



Polypropylène

Polystyrène



Abstract

Different titanium phosphonate were *in situ* synthesized within a polymer matrix *via* non-hydrolytic sol-gel reactions in order to prepare nanocomposites with 10 wt % filler content. Titanium tetraacetate was selected as titanium dioxide precursor. Three diethyl x-phosphonates with different nature of x group were selected depending on the polymer medium, polypropylene or polystyrene respectively. Polymer/titanium phosphonate nanocomposites so obtained were characterized by TGA, FTIR and ^{31}P solid-state NMR spectroscopies, XRD and electron microscopy. In all cases, the presence of P-O-Ti bonds was evidenced. In polypropylene, titanium phosphonate fillers synthesized from diethyl octylphosphonate (DEOP) exhibited an average diameter of 900 nm and appeared well-dispersed. XRD results show the absence of signal corresponding to crystalline layered titanium phosphonate. With polystyrene, two diethyl phosphonate molecules containing aromatic groups were used. The diethyl benzylphosphonate (DEBP) led to the formation of agglomerates of about 490 nm comprised of platelet-like fillers, whereas diethyl phenylphosphonate (DEPP) led to the formation of bigger fillers with the appearance of a platelet-like morphology. These results confirmed the significant impact of the solvent (here viscous polymer medium) on the growth and morphology of the created objects.

I. Introduction

The association of organic and inorganic moieties allows obtaining new materials with remarkable new properties.^[2] For example, metal(IV) phosphonates are promising non-siliceous materials, with applications in the field of energy conversion, catalysis, biotechnology, etc.^[3] Besides, organophosphorus coupling molecules are more convenient than organosilane ones for the synthesis of metal oxide networks comprising an organic part, due to the good chemical stability of P-O-M bonds (M = Ti, Zr).^[1] Moreover, a layered structure is generally obtained for simple metal phosphonate, with organic groups oriented perpendicularly into the interlamellar region.^[2]

Metal(IV) phosphonates can be easily synthesized from the reaction between phosphonic acids and metal halides. For example, Clearfield *et al.*^[4] synthesized zirconium phenylphosphonate from the hydrothermal reaction between zirconyl chloride and phosphonic acid at 70 °C for 24 h. However, obtained product had a layered structure but was mainly amorphous and the addition of hydrofluoric acid (HF) was required to obtain crystalline structures. An alternative route to prepare

layered metal(IV) phosphonates was developed by Corriu *et al.* in 1998.^[5] They synthesized layered metal phosphonates and silicon phosphonates from a non-hydrolytic sol-gel route, already used in the field of oxides network. They prepared, among other metals, titanium phosphonates with a P/Ti ratio of 2 involving different kinds of oxygen donors (ether, alcohol and alkoxide) and two different titanium dioxide precursors (titanium tetrachloride and titanium isopropoxide). Three non-hydrolytic routes to form titanium phosphonates were investigated from these different reactants, including the condensation between alkoxide and chloride precursors, the etherolysis of chloride mixture and its alcoholysis. These reactions were carried out at 110 °C or 150 °C in a sealed tube under vacuum for a range of duration between 26 and 96 h. Gels were obtained for all syntheses and after drying, materials were poorly crystalline. Higher degrees of crystallinity have been reached either by the alcoholysis of chloride precursors or by a post-treatment in *tert*-butanol. X-ray diffraction patterns of samples indicated in all cases low angle reflections characteristic of layered compounds. Corriu *et al.* highlighted that this synthesis route to metal phosphonate allows avoiding the use of HF.

An important interest of lamellar fillers such as metal phosphonates is their combination with polymers. Indeed, polymer nanocomposites with lamellar fillers have attracted great interest over the past three decades due to their enhanced physical and mechanical properties and in particular their improved gas barrier properties.^[6,7] Two methods of preparation of nanocomposites can be distinguished: either the metal phosphonate is synthesized and then dispersed in the polymer or the filler is *in situ* created in the polymer matrix.

The first method appears as the most widely used. Tsai *et al.*^[8] prepared for example epoxy/layered zirconium phosphonate (Zr-P) nanocomposites in order to improve gas barrier and flame retardant properties of an epoxy matrix. They synthesized layered Zr-P hybrids from the zirconyl chloride octahydrate ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) and vinyl phosphonic acid. The reaction between these two reactants leads to the formation of zirconium vinyl phosphonate by hydrothermal method. 1, 3, 5 and 10 wt % of layered fillers were then dispersed into bisphenol-A diglycidyl ether epoxy resin in presence of a curing agent. The system was then cured at 160 °C to allow the epoxy network formation. TEM images of nanocomposites show the exfoliation of layered fillers into the polymer matrix for all Zr-P concentrations and the measured aspect ratio of fillers was around 40. A significant improvement of gas barrier properties was obtained for these materials. Wu *et al.*^[9] synthesized also layered zirconium phosphonate with the aim to prepare starch-based nanocomposites for investigating the filler/matrix interfacial interactions and their impact on the nanocomposite properties. Layered Zr-P were synthesized from the reaction between N,N-bis(phosphonomethyl)-glycine and $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ at 110 °C for 24 hours. The obtained precipitate was washed with deionized water and dried at 60 °C under vacuum. The authors hypothesized that the presence of carboxyl

groups on the platelet surface should increase both interlayer distance and compatibility with the starch matrix. The prepared Zr-P fillers were then modified by n-butylamine which should also facilitate fillers/matrix interactions. Nanocomposites with different content of modified Zr-P fillers (0.2 to 1 wt %) were prepared by solvent casting process. SEM and FTIR analyses revealed a homogeneous dispersion of fillers in the starch matrix and the presence of hydrogen bonds formed between the fillers and the matrix. These results confirmed therefore the influence of organic groups onto the fillers on the enhancement of the interfacial interactions. Other groups prepared also polymer composites by dispersing layered zirconium phosphonates into polymer matrix.^[10,11]

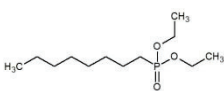
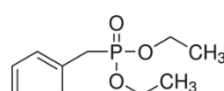
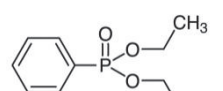
Over the past twenty years, an alternative route has been developed to prepare polymer nanocomposites with a good filler dispersion state : it consists in *in situ* generating fillers directly into a molten polymer matrix.^[12] This route was already used to successfully synthesize silica or titanium dioxide by a hydrolytic sol-gel process.^[13,14] Nevertheless, hydroxyl groups at the surface of fillers do not favor a good affinity with hydrophobic polymer such as polyethylene, polypropylene or polystyrene.^[15] Moreover, inorganic fillers synthesized by sol-gel reactions within molten polymer are generally spherical and amorphous. To the best of our knowledge, no layered fillers were synthesized by this elaboration route. It should nevertheless be noted that in our previous study on PS/TiO₂ composites elaboration, platelet-like fillers were obtained *via* a non-hydrolytic sol-gel route from titanium isopropoxide and benzoic anhydride. In this context, the aim of this work is to synthesize layered metal phosphonate fillers in a hydrophobic viscous polymer matrix by original non-hydrolytic sol-gel reactions. The formation of titanium phosphonates in polypropylene and polystyrene and the nanocomposites morphologies are described and discussed as a function of the matrix and reactants used for the *in situ* synthesis. Indeed, in this work, titanium tetraacetate was used as precursor and three different diethyl phosphonates were selected for their expected compatibility with polymer matrices. Fillers were synthesized in an internal mixer at 200 then 240 °C in the viscous polymer by a one-step non-hydrolytic sol-gel process. Obtained nanocomposites were then characterized by ³¹P solid-state NMR and FTIR spectroscopies in order to evidence the formation of Ti-O-P bonds. Analysis of residual reactants and by-products as well as fillers morphology obtained are also discussed for each sample.

II. Experimental part

1. Materials

Titanium isopropoxide 97 % used as titanium dioxide precursor was purchased from ABCR. Its molar mass is $284.22 \text{ g mol}^{-1}$ and its boiling point is $232 \text{ }^\circ\text{C}$. Acetic anhydride $\geq 99 \%$ was purchased from Carlo Erba (molar mass of $102.09 \text{ g mol}^{-1}$ and boiling point of $140 \text{ }^\circ\text{C}$). Three diethyl x-phosphonates whose chemical structure is depicted in Table IV.1 were selected: diethyl octylphosphonate 98 % (DEOP) was purchased from Alfa Aesaer, diethyl benzylphosphonate $\geq 98 \%$ (DEBP) and diethyl phenylphosphonate $\geq 96 \%$ (DEPP) were purchased from TCI. All chemicals were used without further purification.

Table IV.1 - Chemical structure, molar mass and boiling point of reactants used for the synthesis of titanium phosphonates

	Diethyl octylphosphonate DEOP	Diethyl benzylphosphonate DEBP	Diethyl phenylphosphonate DEPP
Chemical structure			
Molar mass (g mol^{-1})	250.32	228.23	214.20
Boiling point ($^\circ\text{C}$)	385	339	267

Two polymer matrices were used: polypropylene (PP) “Moplen HP500N” from LyonDellBasell which has a melt flow index (MFI) of $12 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$ at $230 \text{ }^\circ\text{C}/2.16 \text{ kg}$ and polystyrene (PS) “Lacqrene 1240” from Total which has a MFI of $2.6 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$ at $200 \text{ }^\circ\text{C}/5 \text{ kg}$.

2. *In situ* synthesis of metal phosphonates within the polymer matrices

In all cases, polymer (polypropylene or polystyrene) was treated in a Haake® internal mixer equipped with two rotors R600 running in counter rotating way at a speed of 50 rpm and at a temperature of $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Reactants were added into the viscous polymer at this temperature and after 5 minutes of mixing, the temperature was gradually increased to $240 \text{ }^\circ\text{C}$ with a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Total reaction time is 15 minutes. The quantities of reactants were calculated to reach

10 wt % of titanium phosphonate in the final composite. PP and PS references correspond to neat polymers with the same thermomechanical history.

Our reactive titanium oxide precursor was $\text{Ti}(\text{OAc})_4$, obtained by mixing titanium isopropoxide (1 eq.) and acetic anhydride (4 eq.) in a Schlenk tube under stirring and under argon atmosphere. As the reaction between $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ and Ac_2O is very exothermic, the Schlenk tube was placed in an ice bath during this preparation. After 1 hour of mixing, diethyl-x-phosphonate was added in the Schlenk tube and the reaction mixture was immediately introduced in the mixing chamber of the internal mixer within the viscous polymer.

In polypropylene matrix, the phosphonate used is the DEOP which should allow a good compatibility thanks to the C_8 alkyl chain. Similarly, DEBP and DEPP with an aromatic group were used with the polystyrene. Synthesis names and details are summarized in Table IV.2.

Table IV.2 - Polymer, reactants and theoretical composition for the *in situ* synthesis of titanium phosphonates

Sample	Polymer matrix	Titanium precursor	Phosphonate precursor	Theoretical composition
PP-Ti-DEOP	Polypropylene	$\text{Ti}(\text{OAc})_4$	Diethyl octylphosphonate	$\text{TiP}_2\text{O}_6\text{C}_{16}\text{H}_{34}$
PS-Ti-DEBP	Polystyrene	$\text{Ti}(\text{OAc})_4$	Diethyl benzylphosphonate	$\text{TiP}_2\text{O}_6\text{C}_{14}\text{H}_{14}$
PS-Ti-DEPP	Polystyrene	$\text{Ti}(\text{OAc})_4$	Diethyl phenylphosphonate	$\text{TiP}_2\text{O}_6\text{C}_{12}\text{H}_{10}$

3. Characterization techniques

Thermogravimetric analyses (TGA) of polymers and nanocomposites were performed with a TA Q600 apparatus (TA Instruments). All the experiments were carried out under helium atmosphere at the flow rate of 60 mL min^{-1} . Samples were heated from room temperature up to $600 \text{ }^\circ\text{C}$ with a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Residual reactants and by-products trapped in nanocomposites were identified by coupling techniques based on thermal desorption analysis (TDA), gas chromatography (GC) and mass spectroscopy (MS). TDA experiments were performed with a Turbo Matrix 350 instrument (Perkin Elmer) under helium atmosphere at the flow rate of 1 mL min^{-1} . Nanocomposite samples were heated up to $200 \text{ }^\circ\text{C}$ and the temperature was maintained for 10 min. The released volatiles were transferred to a gas chromatograph Clarus 680 from Perkin Elmer and a mass spectrometer Clarus SQ 8T from Perkin Elmer.

Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy of nanocomposites was recorded with a Nicolet iS-10 Fourier transform infrared spectrometer from Thermo Scientific in the wavelength range of 4000-650 cm^{-1} , in the attenuated total reflection mode.

^{31}P solid-state NMR spectroscopy analyses of nanocomposites were realized on samples grounded in powder using a Varian VNMRS 400 MHz (9.4 T) spectrometer with a 3.2 mm Varian T3 HXY MAS probe. The ^{31}P chemical shift was determined using hydroxyapatite as external reference.

X-ray diffraction (XRD) patterns were collected with a diffractometer Bruker D8 Advance employing the $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) on the flat surface of solid samples. Data were collected from 5° to 50° .

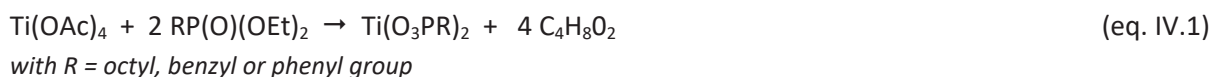
The Scanning Electron Microscopy (SEM) observations of nanocomposites were performed on a FEI Quanta 250 FEG microscope with a voltage of 10 kV by backscattered electron analysis in order to reach a good contrast between the polymer matrix and the titanium phosphonate fillers. Observed sections were prepared by ultramicrotomy at -110°C for PP-based nanocomposite and at room temperature for PS-based nanocomposites. Fillers diameters were determined using the Image J software. The Transmission Electron Microscopy (TEM) observations were performed on a Philips CM120 microscope with an accelerate voltage of 80 kV. Ultrathin sections were made using a Leica ultramicrotome equipped with a diamond knife at a temperature of -110°C for PP-based system and at room temperature for PS-based systems. The thickness of sections is about 80 nm. The microscope was equipped with an EDX (energy dispersive X-ray) analyzer for elemental chemical analysis.

Rheological behaviors of the polymer matrices and nanocomposites were analyzed in order to investigate the *in situ* generated fillers effect on the linear viscoelastic behavior of nanocomposite. Measurements were performed in the linear dynamic mode of shearing on a rheometer ARES G2 of TA Instruments. Parallel plate geometry with a diameter of 25 mm was used. Analyses were carried out at 200°C under nitrogen atmosphere to prevent thermo-oxidative degradation of composites. A constant deformation ($\gamma = 5\%$) was chosen in the linear viscoelastic region and experiments were performed in frequency range $10^{-2} < \omega \text{ (rad s}^{-1}\text{)} < 5.10^2$.

III. Results and discussion

1. Preparation of PP/titanium phosphonate nanocomposite

In polymer medium, it was expected that diethyl x-phosphonate reacted with the intermediate titanium dioxide precursor $\text{Ti}(\text{OAc})_4$ by the following idealized equation:



First, PP-Ti-DEOP nanocomposite was characterized by FTIR and ^{31}P solid-state NMR spectroscopies in order to validate the formation of P-O-Ti bonds. Signals present on the FTIR spectrum of PP reference (Figure IV.1, dashed line) can be attributable as follows: bands at 2950, 2920, 2860 and 2840 cm^{-1} correspond to C-H stretch, bands at 1450 and 1370 cm^{-1} correspond to CH_2 and CH_3 deformation, band at 1170 cm^{-1} corresponds to C-C bending and finally bands at 995, 953 and 815 cm^{-1} are assigned to isotactic polypropylene bands.^[16] The new broad signal in PP-Ti-DEOP nanocomposite spectrum (Figure IV.1, solid line) at around 1020 cm^{-1} can correspond to P-O-Ti stretching vibrations but also to P-O-C stretching vibrations.^[17-19] However, according to the FTIR spectrum of DEOP in Figure IV.S1 in SI, the signal for P-O-C stretching vibration is better defined than the signal observed herein the nanocomposite spectrum and Ti-O-P bonds are therefore evidenced. The signal corresponding to P-O-C bonds, which can arise from the presence of residual diethyl octylphosphonate, can be hidden by the broad signal of Ti-O-P stretching vibrations. The presence of residual DEOP can be evidenced by ^{31}P solid-state NMR and TDA-GC-MS coupling analyses hereafter. The other new band at 710 cm^{-1} is due to the anti-symmetric P-C stretching vibrations.^[20]

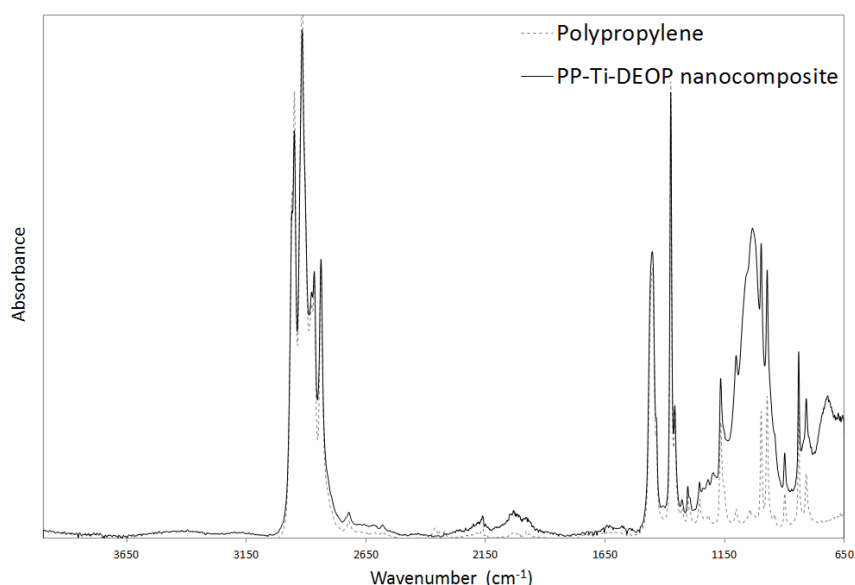


Figure IV.1 - FTIR spectra of PP reference (dashed line) and PP-Ti-DEOP nanocomposite (solid line) recorded by ATR mode

^{31}P solid-state NMR provides information about phosphorus environment and therefore on the presence of the expected metal phosphonate or residual diethyl octylphosphonate. Three broad signals are present on the PP-Ti-DEOP nanocomposite spectrum which is shown in Figure IV.2. The signal with the highest intensity at 23 ppm corresponds to P atoms linked to Ti atoms *via* P-O-Ti bonds. This signal has also been observed by Wang *et al.*^[21] for mesoporous TiO_2 phosphonate synthesized by a non-hydrolytic sol-gel reaction with DEOP. A signal at 32 ppm is present on the spectrum in accordance with the observation of Wang *et al.*, who also observed a weak shoulder at 31 ppm for the highest amount of DEOP and attributed it to non-condensed diethyl octylphosphonate molecules. This signal indicates the presence of free phosphonate precursor trapped in the nanocomposite, as confirmed by the ^{31}P NMR analysis of DEOP precursor in Figure IV.S2 in SI. The presence of free phosphonate molecules will be discussed later. Finally, the signal centered at 12 ppm could suggest the presence of a weak contribution of layered titanium octylphosphonate phase but it is difficult to unambiguously ascribe this signal due to the sensitivity of ^{31}P solid state NMR.

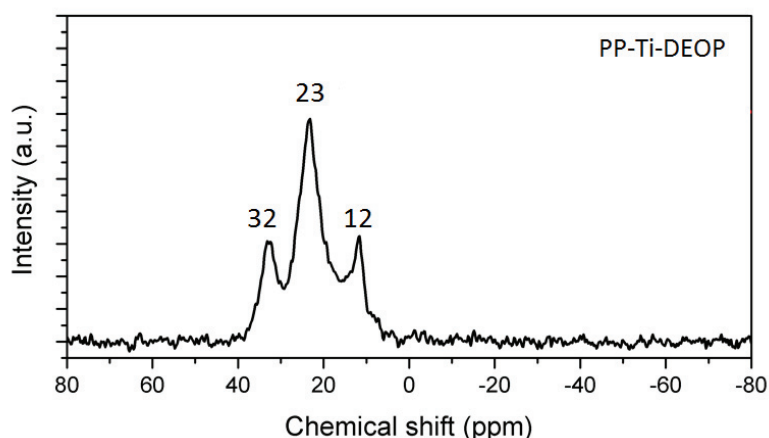


Figure IV.2 - ^{31}P solid-state NMR spectrum of the PP-Ti-DEOP sample

XRD spectroscopy analysis was performed on the PP-Ti-DEOP sample in order to know if the synthesized titanium phosphonate fillers include a crystalline phase. XRD spectra of PP reference and PP-Ti-DEOP nanocomposite are displayed in Figure IV.3. Crystalline signals at 14.2° , 16.9° and 18.6° contained in both spectrum of PP reference and spectrum of nanocomposite, correspond respectively to (110), (040) and (130) crystal planes of the α -monoclinic form of the isotactic polypropylene.^[22]

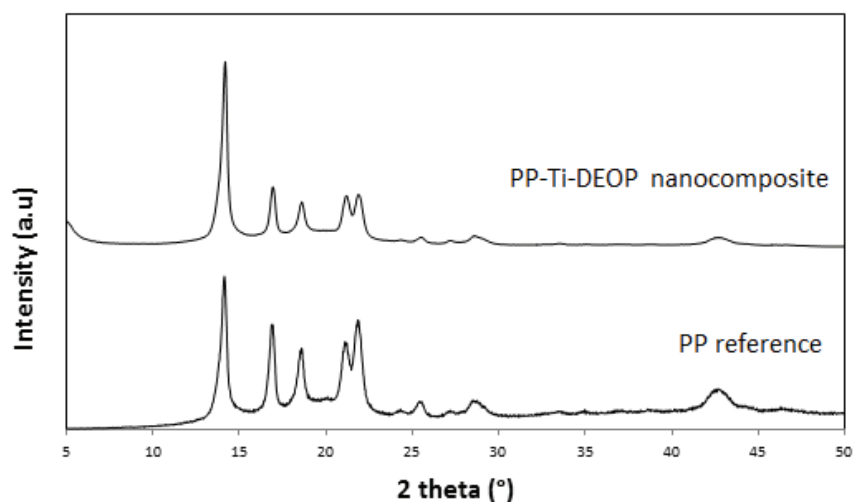


Figure IV.3 - XRD diffractograms of PP reference and PP-Ti-DEOP nanocomposite

No new signal corresponding to crystalline fillers is observed for the PP-Ti-DEOP nanocomposite, which confirms that titanium phosphonate synthesized *in situ* in our experimental conditions is mainly amorphous. It is consistent with the observations done by Wang et al.^[21] who analyzed the non-hydrolytic sol-gel reaction of TiO₂ with the presence of an amount of DEOP of 0.2 eq (P atoms relative to Ti atoms). However, for a P/Ti ratio of 2, we expected a signal corresponding to layered structure which is not observed.^[5] It is noteworthy that no signal attributable to a crystalline phase of titanium dioxide is present in the spectrum either. However, the XRD pattern displays an increase of intensity at low angle, which has already been observed for *in situ* synthesized polymer/TiO₂ composites and attributed to fillers organization at long distance.^[23,24] [Besançon *et al.* submit in feb. 2020 to Materials Chemistry and Physics]

Some quantitative information was reached thanks to thermogravimetric analyses of neat polypropylene and respective nanocomposite. The degradation of neat polypropylene occurs between 330 °C and 480 °C as shown in Figure IV.4. The thermogram of the PP-Ti-DEOP sample, (shown in Figure IV.4), exhibits a first mass loss between 140 °C and 330 °C, representing 6.4 wt %. Two hypotheses can explain this mass loss: either the evaporation of residual by-products/reactants trapped into the nanocomposite (isopropyl acetate, ethyl acetate, DEOP) or/and further condensation reactions occurring during this thermal treatment leading to further by-products release. A major mass loss is observed between 330 °C and 450 °C corresponding to the polypropylene degradation. This degradation is slightly shifted toward lower temperature potentially due to a pro-degradation action of the filler. At 450 °C, the residue representing about 13 wt % can be attributable to *in situ* created fillers. Finally, a last mass loss of around 7.2 % is evidenced between 450 °C and 500 °C. This degradation step has been attributed by Corriu *et al.*^[5] to the formation of

titanium pyrophosphate TiP_2O_7 from the heating of different titanium phosphonate according the following equation:

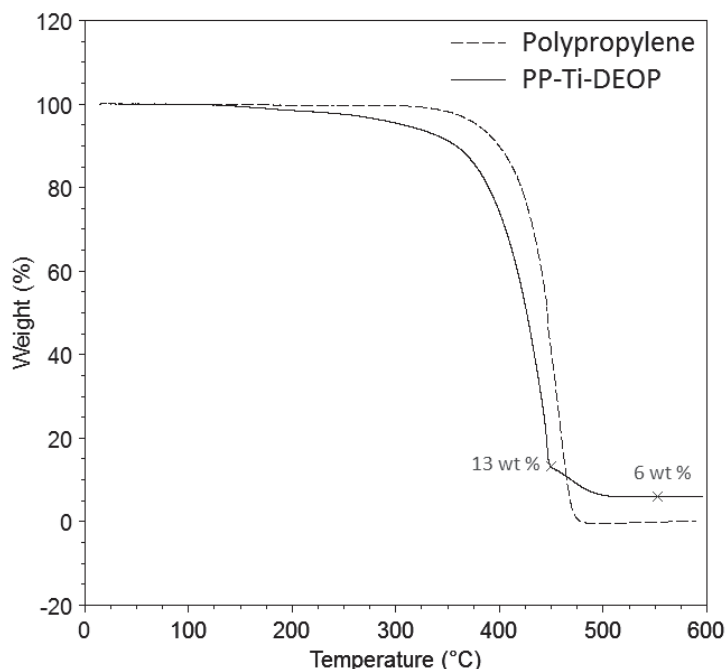


Figure IV.4 - TGA thermograms obtained under helium atmosphere of PP reference and PP-Ti-DEOP nanocomposite, heating rate = 10 °C/min

Besides, to investigate the origin of the mass loss around 140 °C, TDA-GC-MS coupling analyses were performed on the nanocomposite and the obtained chromatogram is shown in Figure IV.5. The three first signals present on the chromatogram at retention times between 1.30 and 2.30 minutes are attributable to reaction by-products. Ethanol results from the hydrolysis of DEOP, ethyl acetate from the non-hydrolytic reaction between DEOP and the intermediate precursor $Ti(OAc)_4$ and isopropyl acetate from the non-hydrolytic reaction between $Ti(O^iPr)_4$ and acetic anhydride.^[25] The major signal with a retention time of 9.30 minutes corresponds to residual DEOP which did not react. Accordingly, the ratio P/Ti relative to the synthesized titanium phosphonate should be inferior to 2. By considering that the mass loss of 6.4 wt % between 140 and 330 °C observed by TGA analysis is due to the reactants and by-products evaporation (ethanol, ethyl acetate, isopropyl acetate and DEOP), a maximum of 25 wt % of incorporated DEOP did not react. That means that the effective P/Ti ratio should be equal to or higher than 1.5.

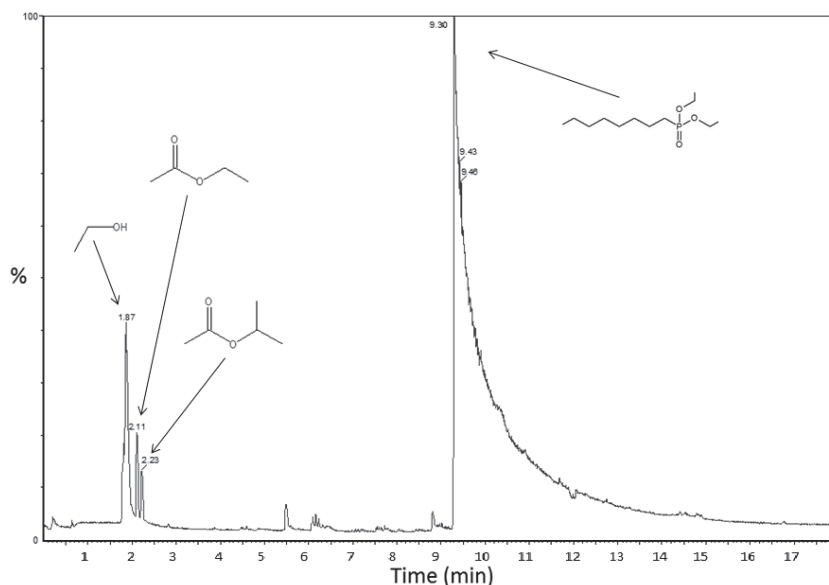


Figure IV.5 - Chromatogram obtained by TDA-GC-MS coupling analyses of PP-Ti-DEOP sample (TDA: 200°C ; 10 min)

To overcome the presence of by-products and residual DEOP for the further analyses, a Soxhlet extraction was carried out in ethyl acetate. SEM, TEM, EDX and rheological analyses were performed on samples after purification.

SEM and TEM images of the PP-Ti-DEOP nanocomposite are displayed in Figure IV.6.

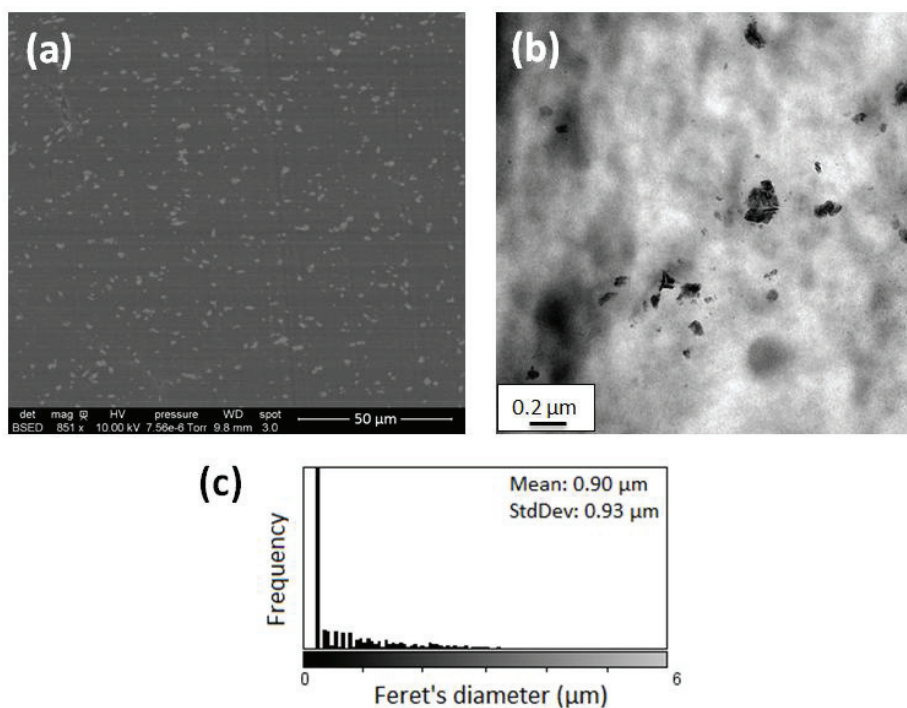


Figure IV.6 - SEM (a) and TEM (b) images of PP-Ti-DEOP nanocomposite after Soxhlet extraction. Feret's diameter distribution (c) was calculated from SEM image

Observations at different scales allow noticing the coexistence of fillers in the range of micrometers and others (more numerous) smaller than 100 nm. EDX analysis performed on the nanocomposite film observed by transmission electron microscopy evidences the presence of phosphorus and titanium atoms when electron beam is centered on fillers (Figure IV.S3 in SI). However, the P/Ti ratio cannot be estimated by this method, not only because EDX is a qualitative method but also because of the presence of the PP matrix. The presence of signals corresponding to Cu atoms on the EDX spectrum stems from the copper TEM support grid.

A clear modification of the viscoelastic behavior can be observed in Figure IV.7 by *in situ* synthesizing titanium phosphonate in the molten polymer. Concerning the variation of storage modulus G' , the appearance of a plateau at low frequencies with a predominant elastic character is typical of nanocomposite behavior. At low fillers concentration, this solid-like behavior can be explained by two different contributions: filler/filler interactions or filler/matrix interactions, as evidenced by several authors.^[26–28] Galgali *et al.*^[29] studied the rheological behavior of PP-based nanocomposite prepared by melt intercalation of clay in the presence or absence of compatibilizer. They also observed the appearance of a plateau for the elastic modulus at low frequencies for the nanocomposite prepared with compatibilizer and 9 wt % of clay. They attributed this solid-like behavior to frictional interactions of clay platelets. Indeed, at this filler amount, exfoliated clay can form a percolating network. In our case, fillers are rather spherical and electron micrographs show inter-particle distance of tens or hundreds nanometers making difficult the hypothesis of filler percolating network. On the other hand, alkyl chains attached to P atoms enhance interactions with the polypropylene matrix. Consequently, fillers/matrix interactions should be the major contribution to this solid-like response.

Polypropylene/titanium phosphonate nanocomposite has been efficiently prepared by *in situ* synthesis of titanium phosphonate into molten polypropylene via a non-hydrolytic sol-gel reaction. A part of DEOP did not react with the intermediate titanium precursor $Ti(OAc)_4$, which implies a lower P/Ti ratio than expected. The use of DEOP which contains alkyl chain allows to enhance fillers/matrix interactions, as shown by rheological measurements. However, the expected lamellar morphology is not evidenced for this nanocomposite.

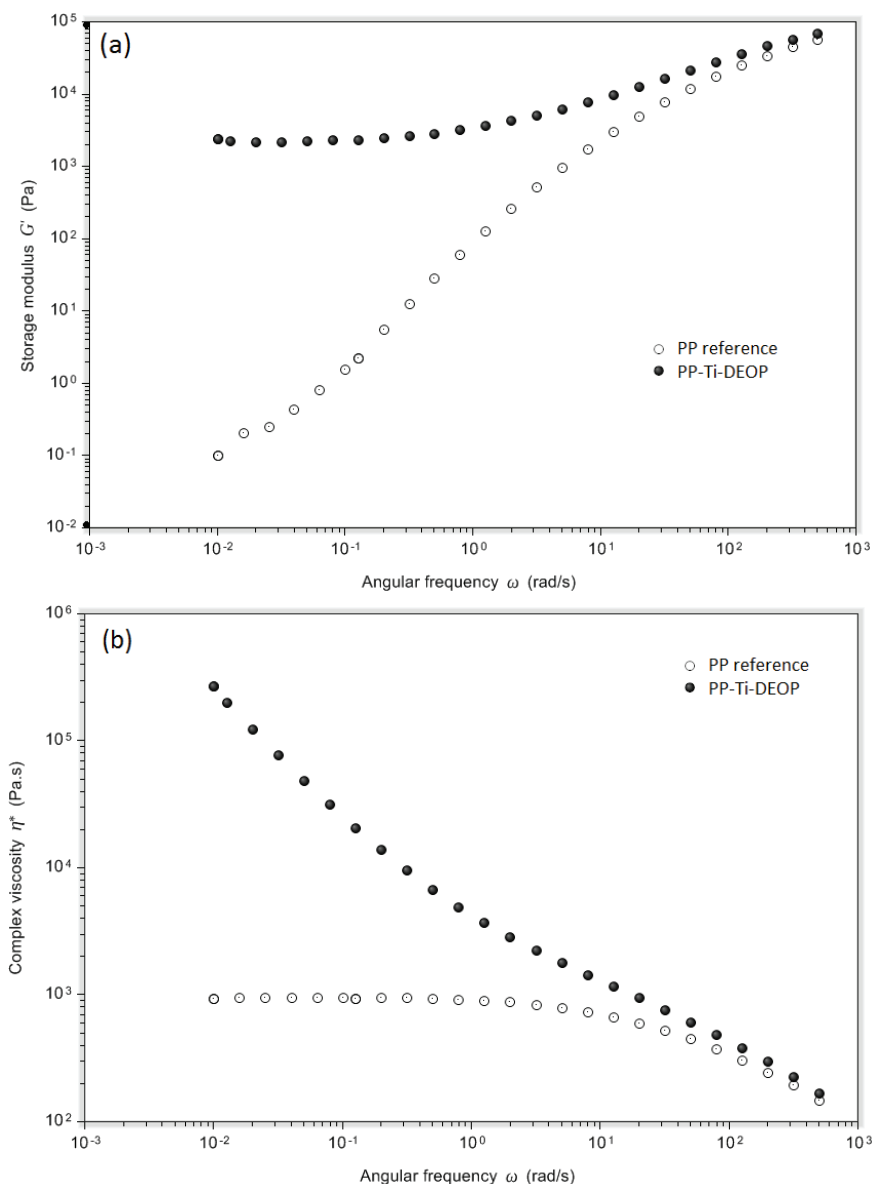


Figure IV.7 - Viscoelastic behavior of PP reference and PP-Ti-DEOP sample after Soxhlet extraction: Storage modulus versus frequencies (a) and complex viscosity versus frequencies (b) measured under nitrogen atmosphere at 200 °C

2. Preparation of PS/titanium phosphonate nanocomposites

In the literature, organophosphorus coupling molecules with aromatic groups (e.g. DEPP) were used to synthesize layered metal phosphates or phosphonates.^[5,30] As interactions between aromatic molecules (π - π stacking) should boost fillers/matrix compatibility, the aim of the second part of this study is to evaluate the possibility to *in situ* create titanium phosphonate with aromatic groups in a polystyrene matrix. For this purpose, the two selected phosphonate precursors are the diethyl benzylphosphonate (DEBP) and the diethyl phenylphosphonate (DEPP).

FTIR and ^{31}P solid-state NMR analyses were performed on PS-based nanocomposites in order to confirm the formation of P-O-Ti bonds. The FTIR spectra of PS-Ti-DEBP and PS-Ti-DEPP nanocomposites (Figure IV.8) exhibit a new band between 900 and 1100 cm^{-1} corresponding to P-O-Ti stretching vibration or P-O-C stretching vibrations, as already observed in the PP-Ti-DEOP nanocomposite spectrum.

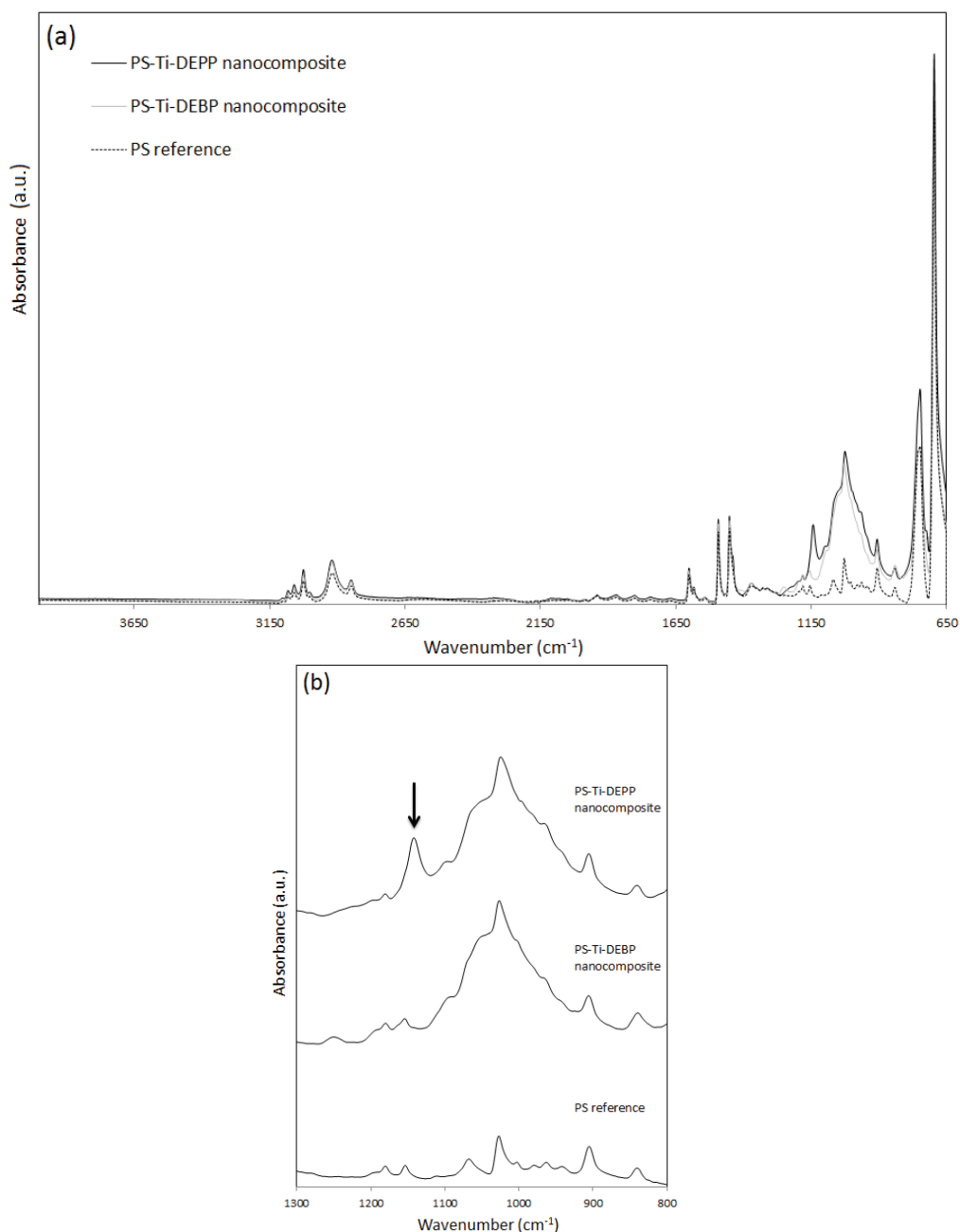


Figure IV.8 - FTIR spectra of PS reference, PS-Ti-DEBP and PS-Ti-DEPP recorded by ATR mode (a) full spectra and (b) selected range

The band at 1140 cm^{-1} in the PS-Ti-DEPP sample spectrum is attributable to aromatic carbon atom bonded with a phosphorus atom (FTIR spectra of DEBP and DEPP precursors in Figure IV.S1 in SI).^[31]

^{31}P solid-state NMR spectra of PS-Ti-DEBP and PS-Ti-DEPP nanocomposites show three broad signals (Figure IV.9). The major signal (at 11 ppm for PS-Ti-DEPP and at 19 ppm for PS-Ti-DEBP) is attributable to P atoms linked to one, two or three Ti atoms *via* P-O-Ti bonds. The shift of ppm observed between the two spectra is due to the presence of aromatic group in the vicinity of the phosphorus atom. Guerrero *et al.*^[32] also observed one broad peak at 11 ppm for titanium phosphonate hybrid materials synthesized from phenylphosphonic derivatives. They ascribed this signal to P atoms linked to Ti atoms in an amorphous environment. In the PS-Ti-DEPP spectrum, another signal is observed at 0.5 ppm. However, according to the literature, the signal resulting from the presence of a layered titanium phenylphosphonate phase should emerge at around -4 ppm.^[32-34] The corresponding signal in the PS-Ti-DEBP spectrum is at 9 ppm and is stronger in intensity than signal at 0.5 ppm in PS-Ti-DEPP spectrum. Because of the sensitivity of ^{31}P solid state NMR to variations in phosphorus environment, it is difficult to unambiguously ascribe the different signals.^[32,35] Indeed, according to Brodard-Severac *et al.*^[35], the chemical shifts of $\text{RP}(\text{OTi})_3$ sites in bulk titanium phosphonates and molecular titanium phosphonates can differ by more than 10 ppm. Signals at the highest chemical shift (at 20 ppm for PS-Ti-DEPP and at 28 ppm for PS-Ti-DEBP) correspond to free diethyl phosphonate groups not bonded to Ti atoms and trapped in the nanocomposite, as it can be seen in ^{31}P NMR spectra of phosphonates references in Figure IV.S2 in SI.

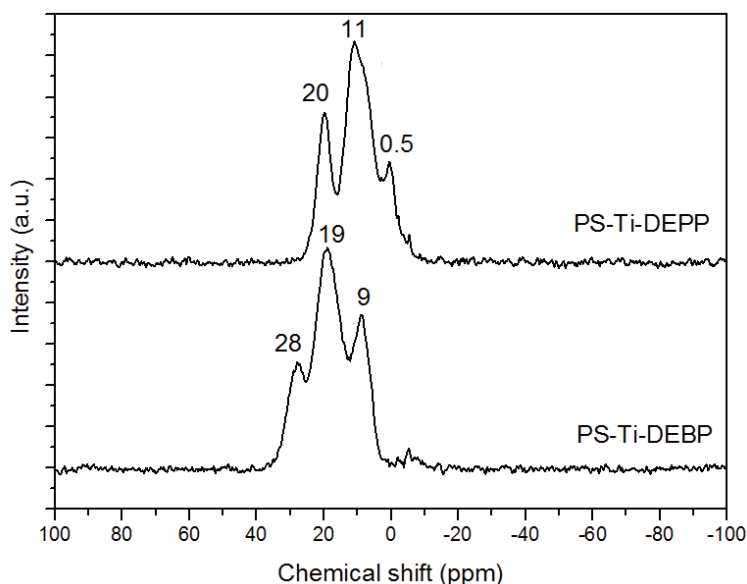


Figure IV.9 - ^{31}P solid-state NMR spectra of PS-Ti-DEBP and PS-Ti-DEPP samples

To bring some quantitative information, thermogravimetric analyses were performed on the nanocomposites synthesized from DEBP and DEPP, respectively (Figure IV.10). In both cases, a first mass loss is observed before the polystyrene degradation which occurs between 350 °C and 460 °C.

In the case of PS-Ti-DEBP sample, this mass loss equal to 5.3 wt % takes place between 180 °C and 350 °C. According to TDA-GC-MS coupling analyses (Figure IV.11(a)), this loss is mainly due to unreacted DEBP molecules. Small signals relative to by-products (ethanol, ethyl acetate and isopropyl acetate) are detected as in the case of PP-Ti-DEOP sample. A small amount of styrene is also evidenced. It has to be noticed that the monomer signal is also present in the chromatogram of the neat polystyrene for the same conditions of analysis. According to TGA and TDA-GC-MS coupling analyses, it can be estimated that a maximum of 31 wt % of incorporated DEBP did not react, which means that the effective P/Ti ratio should be equal or superior to 1.4. For PS-Ti-DEPP nanocomposite, a mass loss of 4.4 wt % is evidenced between 200 °C and 350 °C. TDA-GC-MS coupling analyses (Figure IV.11(b)) allow assigning this mass loss to the evaporation of residual DEPP and the same by-products as those identified for PS-Ti-DEBP nanocomposite. As this mass loss is partly due to the DEPP evaporation, it can be considered that a maximum of 26 wt % of incorporated DEPP did not react, involving an effective P/Ti ratio equal or superior to 1.5. As observed for PP-Ti-DEOP sample, a mass loss is visible after the polymer degradation in the both PS-based nanocomposites thermograms. According to equation IV.2, this mass loss could arise from the formation of titanium pyrophosphate.

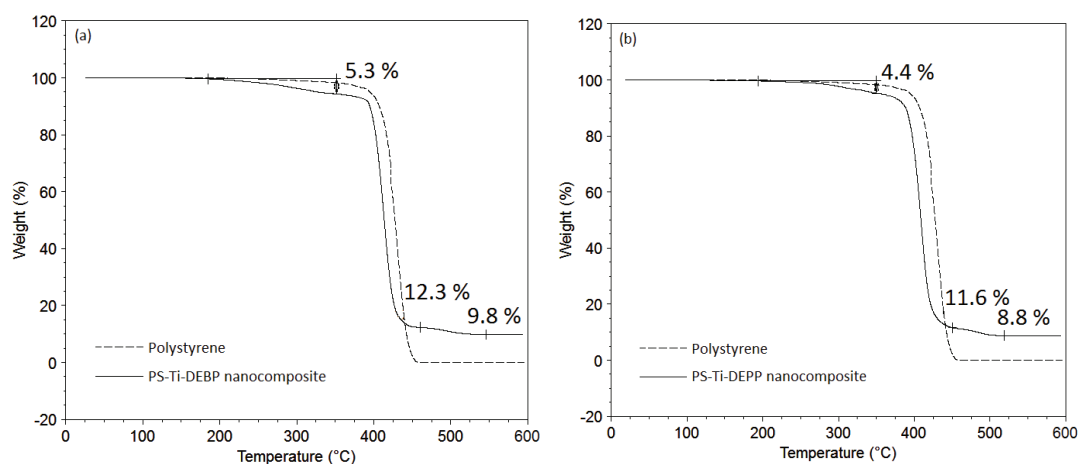


Figure IV.10 - TGA thermograms obtained under helium atmosphere of (a) PS-Ti-DEBP nanocomposite and (b) PS-Ti-DEPP nanocomposite, heating rate = 10 °C/min

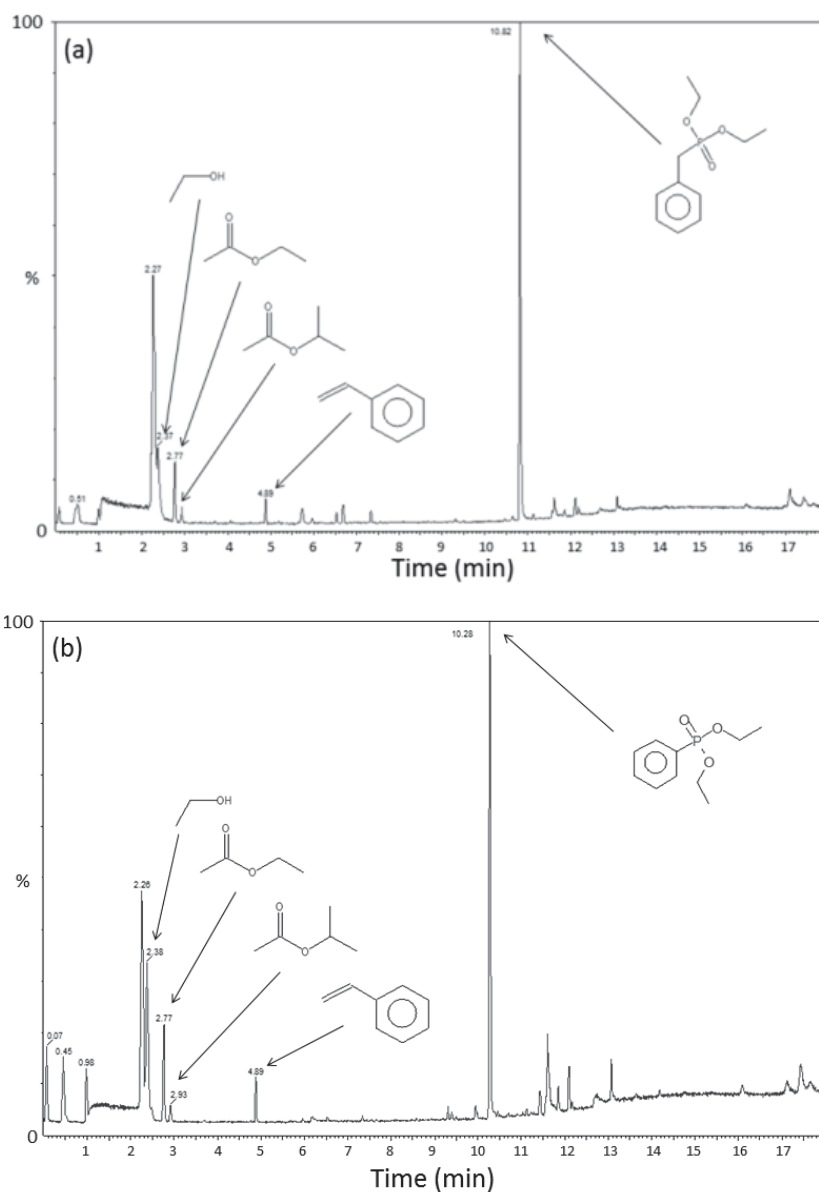


Figure IV.11 - Chromatograms obtained by TDA-GC-MS coupling analyses of (a) PS-Ti-DEBP sample and (b) PS-Ti-DEPP sample

XRD analysis was also used to investigate the presence of a layered phase in PS-based nanocomposites (Figure IV.12). Two broad signals at 10° and at 20° are observed in the XRD spectrum of PS reference in agreement with its amorphous state.^[36] In the two nanocomposites, a new well-defined signal is present at 6.7° . These low angle reflections are characteristic of layered compounds.^[5] An interlayer spacing of 13.2 \AA can be calculated from the Bragg's law. Wu et al. observed a signal at the same angle for layered zirconium phosphonate.^[9] Corriu *et al.*^[5] calculated an interlayer spacing of around 15 \AA from XRD spectra of titanium phenylphosphonates. For the PS-Ti-DEPP sample, the signal is broad compared to the signal in the PS-Ti-DEBP spectrum and has the lowest intensity. This difference could be related to a more homogeneous organization of platelet-

like fillers in the case of PS-Ti-DEPP sample than PS-Ti-DEBP sample. However, no crystalline phase can be evidenced by the XRD analyses. In the literature, metal phosphonates appear often poorly crystalline without addition of HF or without post-synthesis treatment.^[5,9]

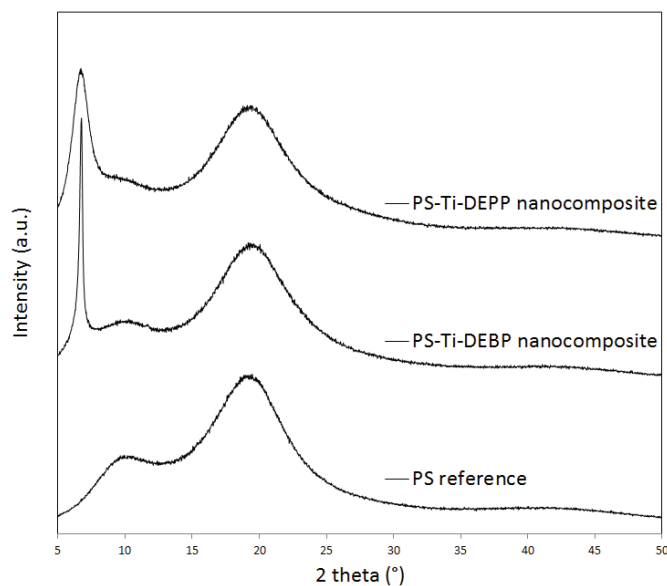


Figure IV.12 - XRD diffractograms of PS reference, PS-Ti-DEBP nanocomposite and PS-Ti-DEPP nanocomposite

The difference between the PS-based nanocomposites may be linked to the difference between DEBP and DEPP molecules and specifically to CH_2 group between the phosphorus atom and the aromatic ring in DEBP molecule. This CH_2 group brings molecular mobility and therefore reduces the steric hindrance throughout the reaction. Besides, the mobility of the aromatic group should favor π - π stacking interactions between pendant groups of phosphonates. This contribution may lead to the formation of layered structure better defined in the case of the use of DEBP than with the use of DEPP.

Electron microscopy analysis of the two PS-based nanocomposites was performed on samples after extraction of residual diethyl phosphonates and by-products.

First, fillers were extracted from the PS matrix by several cycles of dissolution in toluene and centrifugation in order to observe and analyze only the *in situ* created fillers by EDX attached to transmission electron microscopy. TEM images of extracted fillers and EDX spectra are displayed in Figure IV.13. By observing only fillers, platelet-like morphology is clearly evidenced. Difference of fillers size is also noticeable. A mean fillers diameter below $1\ \mu\text{m}$ is obtained for fillers extracted from

PS-Ti-DEBP nanocomposite whereas fillers with diameter of several micrometers were extracted from PS-Ti-DEPP nanocomposite. However, it is likely that the biggest fillers are observed, the smallest fillers might remain dispersed in solvent during the centrifugation. EDX spectroscopy analyses performed on the extracted fillers evidenced the presence of Ti and P atoms in all observed fillers with a P/Ti ratio between 1.3 and 2, as expected.

TEM image of PS-Ti-DEBP nanocomposite displayed in Figure IV.14 shows that fillers of around 500 nm in length and 85 nm in width are agglomerated to form stacks of around 440 nm in width. A different morphology of titanium phosphonate fillers is obtained for the PS-Ti-DEPP nanocomposite. Fillers with a wide size distribution are present in the PS matrix and also form aggregates. SEM images in Figure IV.14 evidence a homogeneous dispersion state of aggregates with the presence of smaller aggregates in the PS-Ti-DEBP nanocomposite (average diameter: 0.49 μm) than in the PS-Ti-DEPP one (average diameter: 1.78 μm). As discussed previously, π - π stacking interactions could be promoted in the case of the use of DEBP precursor thanks to the molecular mobility provided by the presence of CH_2 group between P atom and aromatic group. Consequently, a better dispersion state of the created fillers is expected in the case of PS-Ti-DEBP sample than in the case of PS-Ti-DEPP sample.

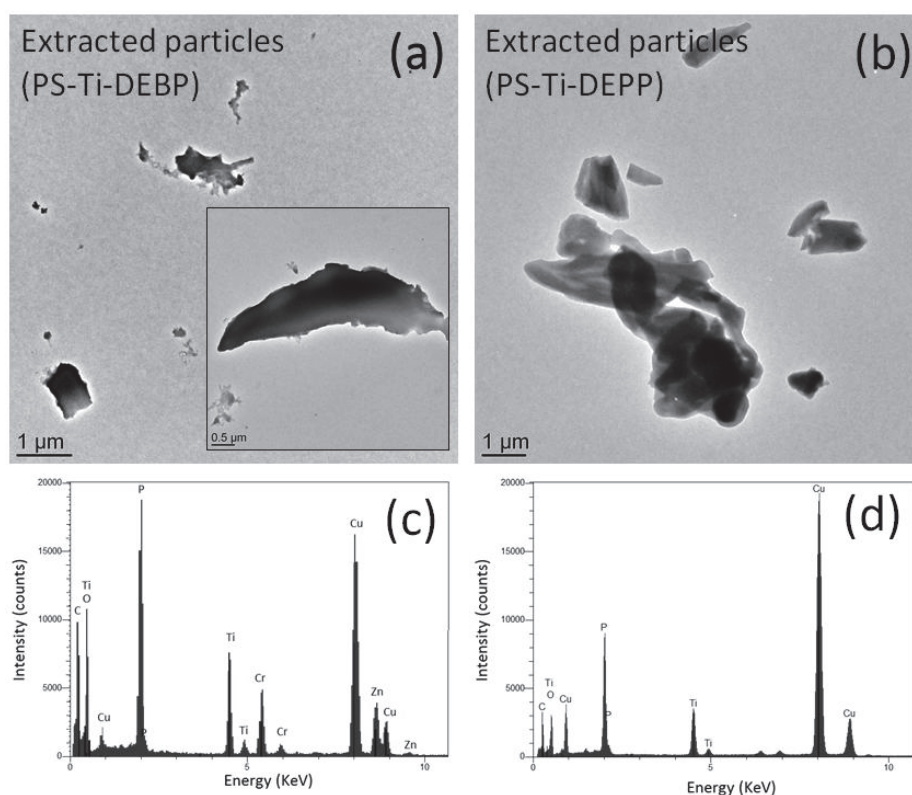


Figure IV.13 - TEM images of extracted fillers from (a) PS-Ti-DEBP and (b) PS-Ti-DEPP nanocomposites by dissolution/centrifugation and corresponding EDX spectra (c) of fillers extracted from PS-Ti-DEBP nanocomposite and (d) of fillers extracted from PS-Ti-DEPP nanocomposite (Presence of Cu, Cr and Zn atoms is due to TEM support grid and detector)

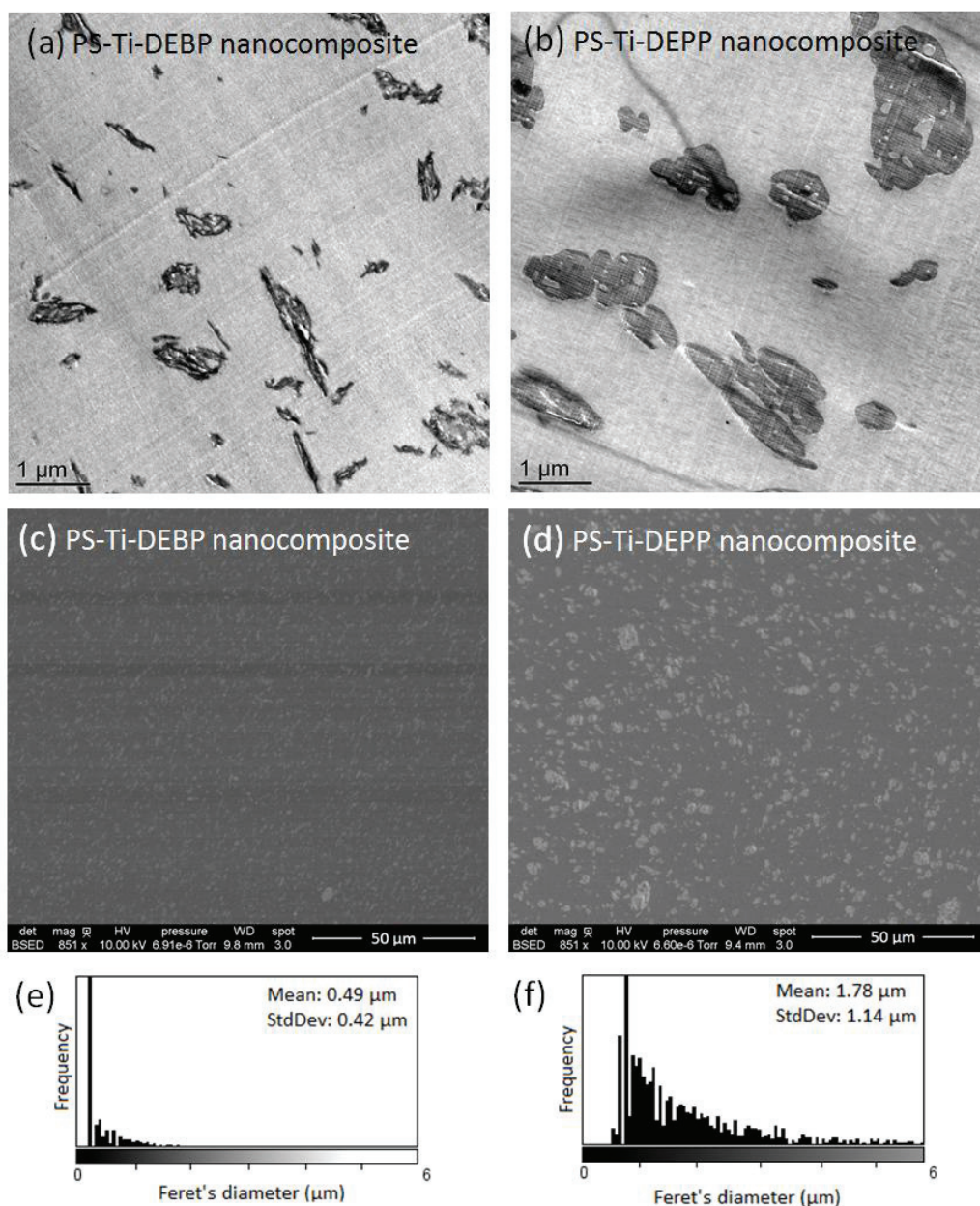


Figure IV.14 -TEM images of (a) PS-Ti-DEBP and (b) PS-Ti-DEPP nanocomposites, SEM images of (c) PS-Ti-DEBP and (d) PS-Ti-DEPP nanocomposites and Feret's diameter distribution of fillers from (e) PS-Ti-DEBP and (f) PS-Ti-DEPP nanocomposites determined according to SEM images with Image J software

Rheology measurements were conducted on PS-Ti-DEBP and PS-Ti-DEPP samples after extraction of residual reactants and by-products. The storage modulus G' and the complex viscosity η^* of PS reference and PS-based nanocomposites are compared in Figure IV.15(a) and Figure IV.15(b) respectively. At very low frequency (below $3 \cdot 10^{-2} \text{ rad s}^{-1}$), the appearance of a slight plateau for the storage modulus is observed. As already discussed for PP-Ti-DEOP, this modification of viscoelastic

behavior is typical of nanocomposites and it is either assigned to filler-filler intercations or filler-matrix interactions.

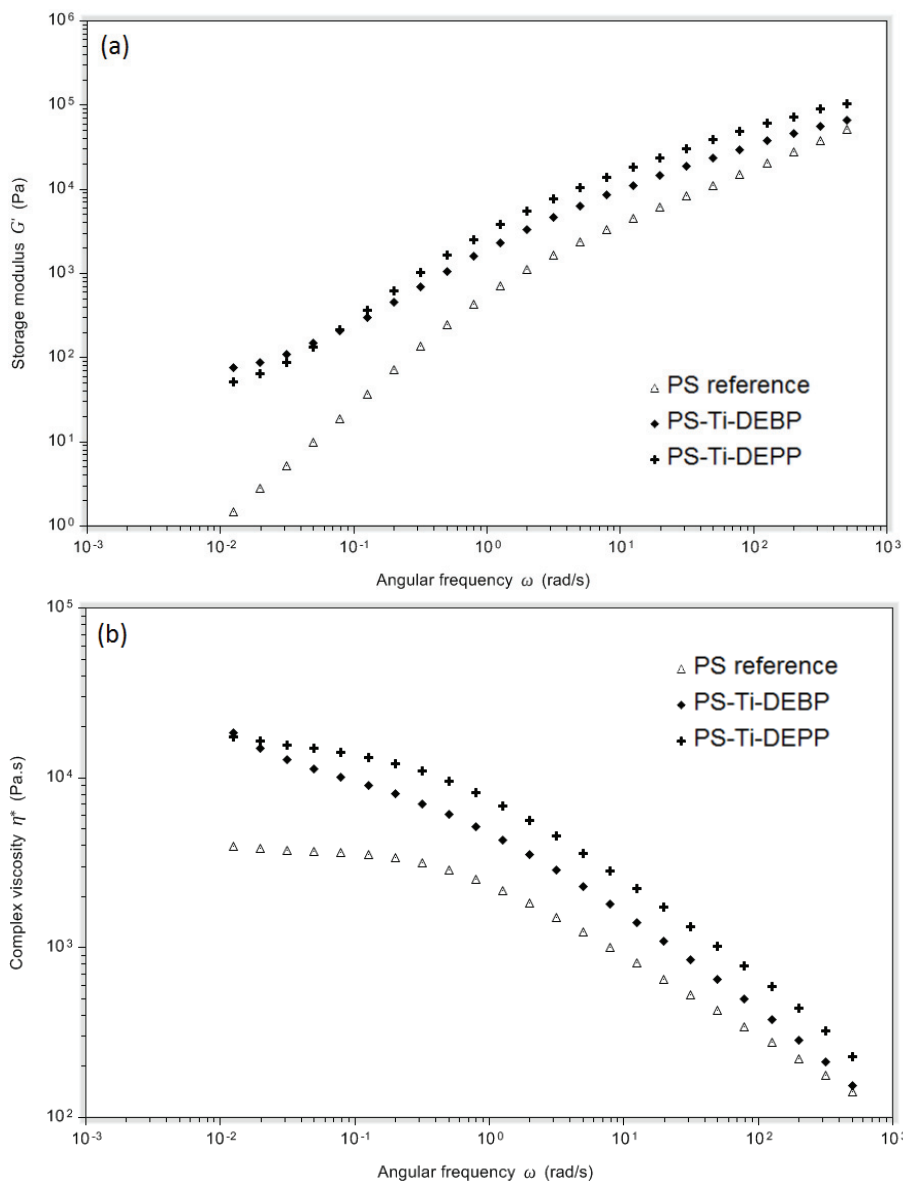


Figure IV.15 - Viscoelastic behavior of PS reference and PS-based nanocomposites after by-products extraction: Storage modulus versus frequencies (a) and complex viscosity versus frequencies (b) measured under nitrogen atmosphere at 200 °C

However, by comparing these modifications of viscoelastic behavior with the results obtained for PP-Ti-DEOP composite in the previous part, a strong difference of storage modulus at low frequencies is noticed. Indeed, the modification of storage modulus and complex viscosity is lower for PS-based composites than for PP-Ti-DEOP composite. That suggests that filler/matrix interactions are lower for PS-based composites. A slight difference at low frequencies is also noticeable between PS-Ti-DEBP and PS-Ti-DEPP composites. Indeed, the appearance of the plateau for the storage modulus is slightly more pronounced for PS-Ti-DEBP than for PS-Ti-DEPP. According to

the observations made by transmission electron microscopy and previous discussions on privileged π - π interactions in the case of PS-Ti-DEBP composite, this slight difference of viscoelastic behavior can arise from stronger filler-matrix or filler/filler interactions for PS-Ti-DEBP sample than for PS-Ti-DEPP sample.

IV. Conclusion

Polymer/titanium phosphonates nanocomposites were efficiently synthesized by a one-step non-hydrolytic sol-gel process into molten polymer. The presence of P-O-Ti bonds was shown by FTIR and ^{31}P solid-state NMR, evidencing that the reaction at 240 °C between $\text{Ti}(\text{OAc})_4$ and diethyl α -phosphonate provides an original method to prepare titanium phosphonates into molten polymer in short time (15 minutes). A ratio P/Ti of 2 was chosen with respect to stoichiometry. This ratio should allow obtaining layered titanium phosphonate structure.

The use of DEOP with a polypropylene matrix leads to the formation of well-dispersed fillers with an average diameter of 900 nm. However, a part of DEOP did not react and no signal attributable to a layered structure is visible in XRD spectrum, although a signal at 12 ppm is present in the ^{31}P solid-state NMR spectrum. The use of DEBP and DEPP with polystyrene matrix allows creating fillers with layered structure as demonstrated by XRD analysis. The specific XRD signal is well-defined with the use of DEBP and fillers appear more organized than with the use of DEPP. Besides, the smallest aggregates are obtained for this nanocomposite. These results could be explained by the presence of a CH_2 groups between P atom and aromatic group in DEBP, which favors the molecular mobility. Consequently, π - π stacking interactions between aromatic groups of DEBP and polystyrene are easily formed. Fillers synthesized from DEPP have a similar platelet-like morphology but form bigger aggregates.

References

- [1] Lafond, V.; Gervais, C.; Maquet, J.; Prochnow, D.; Babonneau, F.; Mutin, P.H. O-17 MAS NMR study of the bonding mode of phosphonate coupling molecules in a titanium oxo-alkoxo-phosphonate and in titania-based hybrid materials. *Chem. Mat.* **2003**, *15*(21), 4098–4103.
- [2] Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*(2), 696–753.
- [3] Zhu, Y.-P.; Ma, T.-Y.; Liu, Y.-L.; Ren, T.-Z.; Yuan, Z.-Y. Metal phosphonate hybrid materials: from densely layered to hierarchically nanoporous structures. *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*(5), 360–383.
- [4] Clearfield, A.; Wang, J.D.; Tian, Y.; Stein, E.; Bhardwaj, C. Synthesis and Stability of Mixed Ligand Zirconium Phosphonate Layered Compounds. *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, *117*(2), 275–289.
- [5] Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; Mutin, P.H.; Sarlin, L.; Vioux, A. Nonhydrolytic sol-gel routes to layered metal(IV) and silicon phosphonates. *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8*(8), 1827–1833.
- [6] Zhu, T.T.; Zhou, C.H.; Kabwe, F.B.; Wu, Q.Q.; Li, C.S.; Zhang, J.R. Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **2019**, *169*, 48–66.
- [7] Bee, S.-L.; Abdullah, M. a. A.; Bee, S.-T.; Sin, L.T.; Rahmat, A.R. Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *85*, 57–82.
- [8] Tsai, T.-Y.; Wu, Y.-J.; Hsu, F.-J. Synthesis and properties of epoxy/layered zirconium phosphonate (Zr-P) nanocomposites. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*(5–6), 1379–1382.
- [9] Wu, H.; Liu, C.; Yang, Y.; Chen, J.; Chang, P.; Chen, Y. Starch-based nanocomposites reinforced with layered zirconium phosphonate. *Polymer Composites* **2010**, *31*, 1938–1946.
- [10] Liu, C.; Wu, H.; Yang, Y.; Zhu, L.; Teng, Y. The Structure and Properties of a Novel Nanocomposite Films from Chitosan and Layered Zirconium Phosphonate. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*(2), 1106–1113.
- [11] Melanova, K.; Benes, L.; Zima, V.; Trchova, M.; Stejskal, J. Microcomposites of zirconium phosphonates with a conducting polymer, polyaniline: Preparation, spectroscopic study and humidity sensing. *J. Solid State Chem.* **2019**, *276*, 285–293.
- [12] Bounor-Legaré, V.; Cassagnau, P. *In situ* synthesis of organic–inorganic hybrids or nanocomposites from sol–gel chemistry in molten polymers. *Progress in Polymer Science* **2014**, *39*(8), 1473–1497.
- [13] Wu, C.S.; Liao, H.T. Modification of polyethylene-octene elastomer by silica through a sol-gel process. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*(4), 966–972.
- [14] Bahloul, W. *In Situ* Synthesis of Titanium Dioxide by Hydrolysis-Condensation Reactions in Molten Polypropylene Matrix, Université Claude Bernard - Lyon 1, **2013**.
- [15] Bahloul, W.; Oddes, O.; Bounor-Legaré, V.; Mélis, F.; Cassagnau, P.; Vergnes, B. Reactive extrusion processing of polypropylene/TiO₂ nanocomposites by *in situ* synthesis of the nanofillers: Experiments and modeling. *AIChE Journal* **2011**, *57*(8), 2174–2184.

- [16] Prabowo, I.; Pratama, J.; Chalid, M. The effect of modified ijuk fibers to crystallinity of polypropylene composite. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **2017**, 223, 012020.
- [17] Pramanik, M.; Patra, A.K.; Bhaumik, A. Self-assembled titanium phosphonate nanomaterial having a mesoscopic void space and its optoelectronic application. Dalton Trans. **2013**, 42(14), 5140–5149.
- [18] Li, R.; Liu, C.; Ma, J.; Yang, Y.; Wu, H. Effect of org-titanium phosphonate on the properties of chitosan films. Polym. Bull. **2011**, 67(1), 77–89.
- [19] Thomas, L.C.; Chittenden, R.A. Characteristic infrared absorption frequencies of organophosphorus compounds—II. P-O(X) bonds. Spectrochimica Acta **1964**, 20(3), 489–502.
- [20] Beg, M.A.A.; Clark, H.C. Chemistry of the trifluoromethyl group: Part V. Infrared spectra of some phosphorus compounds containing CF₃. Canadian Journal of Chemistry **1962**, 40(3), 393–398.
- [21] Wang, Y.; Mutin, P.H.; Alauzun, J.G. One-step nonhydrolytic sol-gel synthesis of mesoporous TiO₂ phosphonate hybrid materials. Beilstein J. Nanotechnol. **2019**, 10, 356–362.
- [22] Karacan, I.; Benli, H. An X-ray Diffraction study for isotactic polypropylene fibers produced with take-up speeds of 2500-4250 m/min. Tekstil ve Konfeksiyon **2011**, 21, 201–209.
- [23] Wu, C.-S. *In situ* polymerization of titanium isopropoxide in polycaprolactone: Properties and characterization of the hybrid nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science **2004**, 92(3), 1749–1757.
- [24] Bahloul, W.; Mélis, F.; Bounor-Legaré, V.; Cassagnau, P. Structural characterisation and antibacterial activity of PP/TiO₂ nanocomposites prepared by an *in situ* sol-gel method. Materials Chemistry and Physics **2012**, 134(1), 399–406.
- [25] Wang, Y.; Kim, S.; Louvain, N.; Alauzun, J.G.; Mutin, P.H. Acetic Anhydride as an Oxygen Donor in the Non-Hydrolytic Sol-Gel Synthesis of Mesoporous TiO₂ with High Electrochemical Lithium Storage Performances. Chemistry – A European Journal **2019**, 25(18), 4767–4774.
- [26] Cassagnau, P. Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites. Polymer **2008**, 49(9), 2183–2196.
- [27] Zhang, Q.; Archer, L.A. Poly(ethylene oxide)/Silica Nanocomposites: Structure and Rheology. Langmuir **2002**, 18(26), 10435–10442.
- [28] Jouault, N.; Dalmas, F.; Boué, F.; Jestin, J. Multiscale characterization of filler dispersion and origins of mechanical reinforcement in model nanocomposites. Polymer **2012**, 53(3), 761–775.
- [29] Galgali, G.; Ramesh, C.; Lele, A. A Rheological Study on the Kinetics of Hybrid Formation in Polypropylene Nanocomposites. Macromolecules **2001**, 34(4), 852–858.
- [30] Medoukali, D.; Mutin, P.H.; Vioux, A. Synthesis and characterization of microporous pillared α -zirconium phosphate-biphenylenebis(phosphonate). J. Mater. Chem. **1999**, 9(10), 2553–2557.
- [31] Mutin, P.H.; Guerrero, G.; Vioux, A. Hybrid materials from organophosphorus coupling molecules. J. Mater. Chem. **2005**, 15(35–36), 3761–3768.

- [32] Guerrero, G.; Mutin, P.H.; Vioux, A. Mixed nonhydrolytic/hydrolytic sol-gel routes to novel metal oxide/phosphonate hybrids. *Chem. Mat.* **2000**, *12*(5), 1268–1272.
- [33] Guerrero, G.; Mutin, P.H.; Vioux, A. Anchoring of phosphonate and phosphinate coupling molecules on titania particles. *Chem. Mat.* **2001**, *13*(11), 4367–4373.
- [34] Mehring, M.; Guerrero, G.; Dahan, F.; Mutin, P.H.; Vioux, A. Syntheses, Characterizations, and Single-Crystal X-ray Structures of Soluble Titanium Alkoxide Phosphonates. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*(15), 3325–3332.
- [35] Brodard-Severac, F.; Guerrero, G.; Maquet, J.; Florian, P.; Gervais, C.; Mutin, P. High-Field ¹⁷O MAS NMR Investigation of Phosphonic Acid Monolayers on Titania. *Chemistry of Materials - CHEM MATER* **2008**, *20*, 5191–5196.
- [36] Suresh, K.; Kumar, R.V.; Pugazhenti, G. Processing and characterization of polystyrene nanocomposites based on CoAl layered double hydroxide. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **2016**, *1*(3), 351–361.

Supporting information

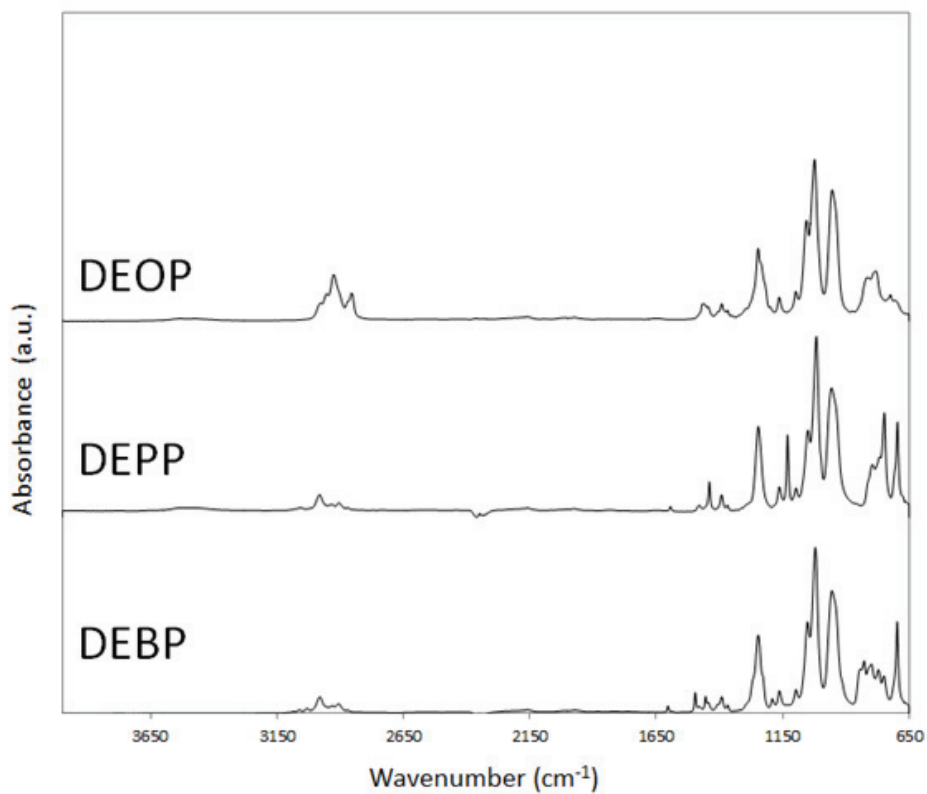


Figure IV.S1 - FTIR spectra of DEOP, DEPP and DEBP precursors

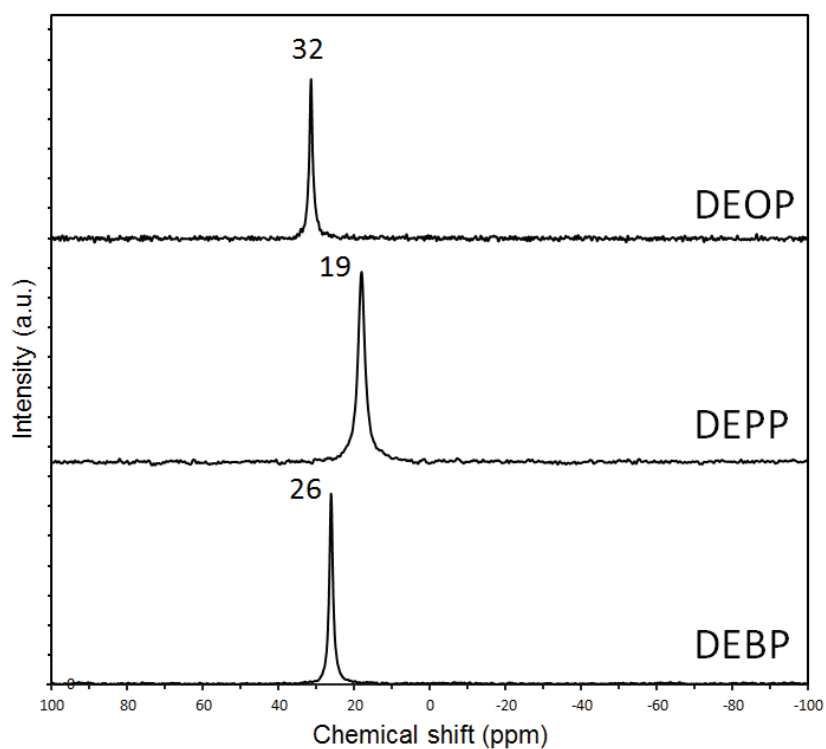


Figure IV.S2 - ³¹P solid-state NMR spectra of DEOP, DEPP and DEBP precursors

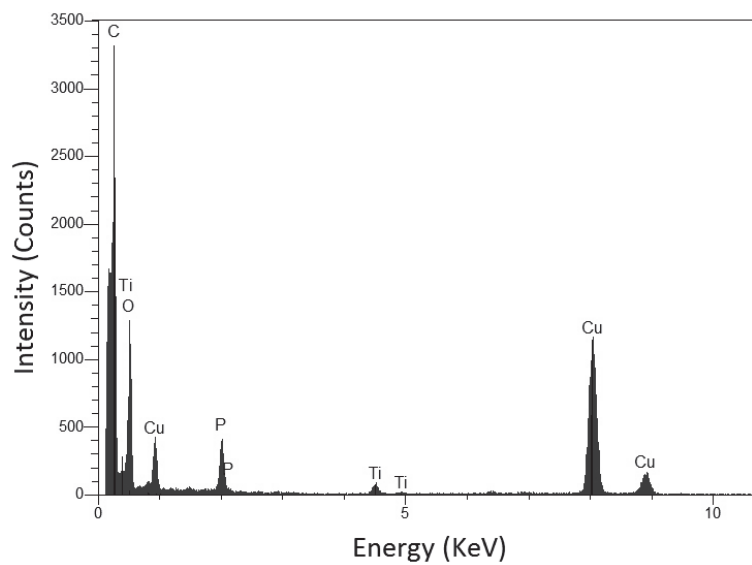


Figure IV.S3 – EDX spectrum of a titanium phosphonate filler obtained from PP-Ti-DEOP nanocomposite TEM film on a copper TEM support grid

CHAPITRE 5

Use of compatibilizer to improve the dispersion of TiO₂ fillers *in situ* synthesized by non-hydrolytic sol-gel reactions in molten polypropylene

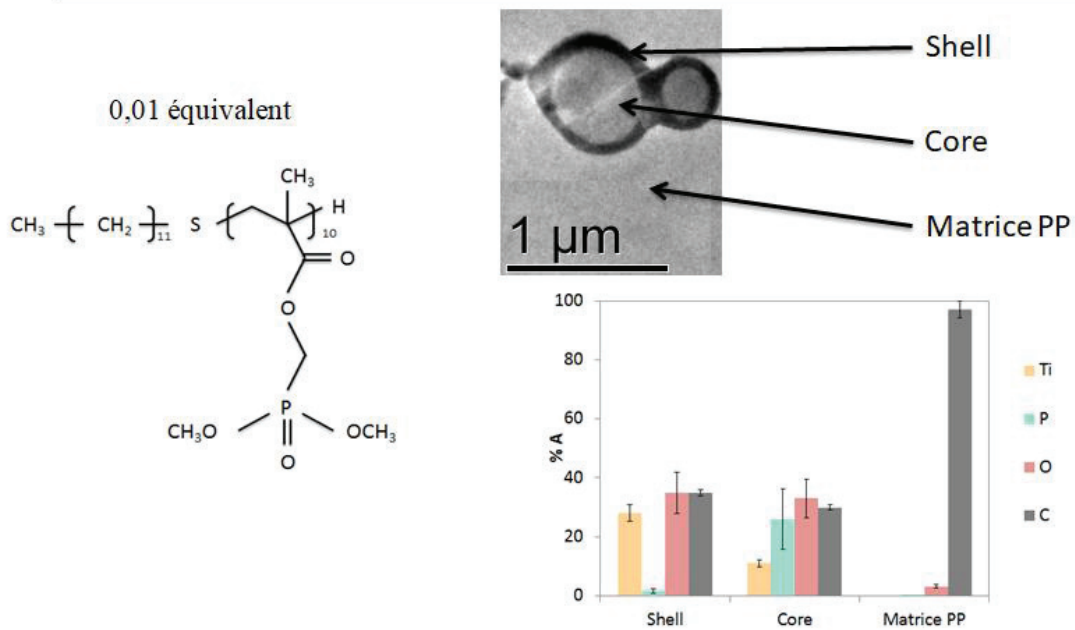
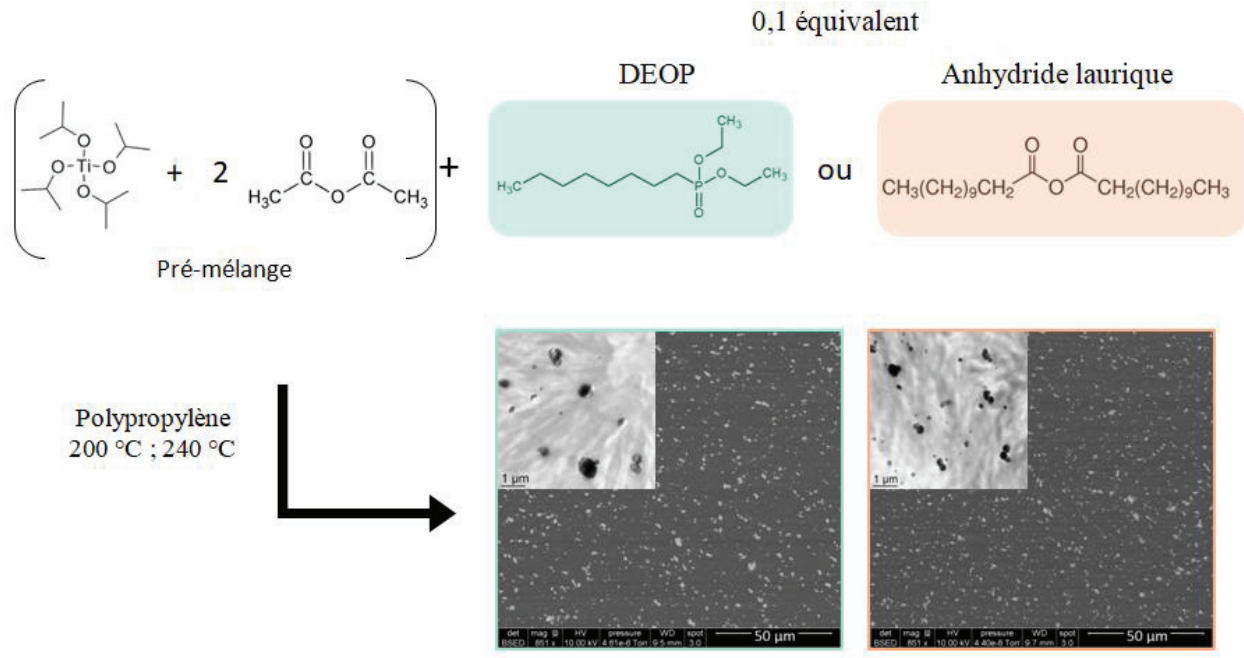
Objectifs

Une des problématiques soulevées dans le chapitre bibliographique est la difficulté à obtenir une dispersion homogène de nanocharges dans une matrice polyoléfine. Dans le second chapitre concernant l'élaboration de composites PP/TiO₂ par extrusion réactive, il a été montré qu'une stratégie pour améliorer les interactions entre le polypropylène et les charges est l'utilisation de réactifs possédant de longues chaînes alkyles compatibles avec le polypropylène. Cependant, la présence de ces longues chaînes alkyles implique une masse molaire élevée et par conséquent, la quantité de réactifs à incorporer est importante. De plus, une grande quantité de sous-produits est formée et selon leurs températures d'ébullition, ils peuvent être difficiles à extraire du composite final et peuvent affecter la dispersion des charges. Afin de contourner ces problèmes, une étude préliminaire concernant l'utilisation de molécules « compatibilisantes » a été explorée. Dans le chapitre qui suit, les premières investigations sur l'influence de l'ajout de ces « compatibilisants » sur les morphologies des composites obtenus sont présentées.

Dans un premier temps, deux molécules ont été utilisées pour favoriser les interactions matrice-charges : le diéthyl octylphosphonate (DEOP), utilisé dans le chapitre précédent pour la synthèse de phosphonate de titane et l'anhydride laurique. Ces deux molécules, ajoutées en faible quantité, sont capables de réagir avec la surface des charges de TiO₂ synthétisées *in situ* par la voie anhydride. Par conséquent, des chaînes alkyles avec respectivement 8 et 11 carbones devraient être présentes à la surface des charges et permettre une bonne compatibilité avec la matrice polypropylène. Les résultats montrent en effet une amélioration de la compatibilité charges-matrice pour les deux molécules utilisées. De plus, une étude spécifique sur l'ordre d'incorporation des réactifs et du compatibilisant permet de montrer que ce dernier joue un rôle lors de la croissance des charges et ainsi semble limiter leur taille.

Dans la seconde partie de ce chapitre, le compatibilisant étudié est un télomère possédant des groupements phosphonates et une chaîne alkyle. Ce télomère a été synthétisé à Montpellier, par les partenaires du projet ANR. Comme pour le DEOP, les groupements phosphonates du télomère sont capables de réagir avec la surface des charges de TiO₂ et devraient ainsi permettre d'améliorer la compatibilité des deux phases. Cependant, de manière surprenante et qui reste à investiguer, les résultats obtenus ont montré l'obtention d'une structure core-shell où les atomes de phosphore sont compris à l'intérieur d'une enveloppe composée de TiO₂. Les groupements phosphonates joueraient ainsi le rôle d'agent nucléant pour la synthèse du réseau TiO₂.

Le résumé de ce chapitre sous forme schématique est présenté ci-après.



I. Introduction

In the second chapter, we presented the elaboration of PP/TiO₂ composites by the *in situ* synthesis of TiO₂ fillers combining non-hydrolytic sol-gel (NHSO) chemistry and reactive extrusion. However, fillers synthesized from titanium isopropoxide and acetic anhydride depicted sizes in the range of micrometer scale. Reactants with longer alkyl chains were therefore used in order to favor the fillers dispersion. Actually, it has been shown that long alkyl chains at the surface of TiO₂ fillers allow improving the interface between polypropylene matrix and fillers. However, the use of such reactants has a critical disadvantage: their high molar mass, which induces the introduction of a large quantity of product in molten polymer. Moreover, the corresponding by-product presents a high boiling point and thus is difficult to extract from the composite during the reactive extrusion step. Another more classical approach based on the compatibilization strategy consists in combining the use of reactants with small molar masses and a low concentration of components with long alkyl chains which should be located at the surface of the fillers.^[1-4]

Numerous studies have been focused on the improvement of nanofillers dispersion in different polymer matrices by grafting macromolecules^[5,6] or small molecules^[7,8] at their surface. For example, Dinari and Haghighi^[9] modified the surface of TiO₂ fillers with the 1,3,5-triazine based silane coupling agent in order to enhance interactions with polyamide (PA) matrix. They obtained PA/modified-TiO₂ nanocomposites with 5 wt % of well-dispersed nanofillers with size between 30 and 200 nm. Yang and Yi^[10] modified TiO₂ fillers surface by using an aluminate coupling agent: the isopropoxyaluminum distearate. Modified TiO₂ nanofillers are suitable for the elaboration of polyamide 6 (PA6)/TiO₂ nanocomposites thanks to this surface modification. Indeed, in the PA6 polymer, the unmodified TiO₂ nanofillers are seriously agglomerated with size over 20 μm, whereas the maximum fillers size decreases to less than 2 μm for composite prepared with modified TiO₂ nanofillers. Organophosphorous compounds are another alternative in the coupling of organic components to metal oxides. Phosphonic acids have been used as coupling molecules in several studies.^[2,11,12] The anchoring chemistry of phosphonic acids with TiO₂ surface involves the condensation of P-OH groups with Ti-OH groups of the TiO₂ surface.^[13] Genix *et al.*^[14] tuned nanofillers arrangements in poly(methyl methacrylate) PMMA/TiO₂ nanocomposites by using alkylphosphonic acids as coupling molecules. Surface modification of TiO₂ nanofillers were performed as described in the publication of Schmitt Pauly *et al.*,^[15] *i.e.* by phase transfer of nanofillers from an aqueous suspension to chloroform containing the alkylphosphonic acids. Modified TiO₂ nanofillers were then mixed with the dissolved PMMA in chloroform and solutions were dried for 12h at 50 °C. They observed a better dispersion of TiO₂ fillers in the PMMA matrix when longer alkyl chain lengths

are used (with 18 carbons). Phosphonic esters can also be used to modify the surface of TiO₂ fillers even if they are less reactive than the corresponding acids.^[13] Besides, they appear more selective, given exclusively surface modification, whereas the use of organophosphorous acids can lead to the formation of a metal phosphonate layer on the fillers surface due to a dissolution-precipitation process, which compete with surface modification.^[16] Guerrero *et al.*^[13] used among other phosphonates the diethyl phenylphosphonate (DEPP) for the anchoring on the TiO₂ fillers surface. DEPP was diluted in dichloromethane with TiO₂ nanofillers and the suspension was stirred at 40 °C for 24 h. Obtained suspension was stable, which indicates the efficiency of the anchoring. Indeed, the anchoring lowered the hydrophilicity of the nanofillers surface and thus increased their compatibility with the solvent. Recently, Wang *et al.*^[17] described the NHSG synthesis of mesoporous TiO₂ phosphonate materials in one-step process. Reaction between titanium isopropoxide (1 equivalent), acetophenone (2 equivalents) and DEOP (from 0 to 0.2 equivalents) took place in toluene at 200 °C for 12 h. For P/Ti ratios up to 0.1, authors obtained crystalline anatase nanofillers grafted by octylphosphonate groups via P-O-Ti bonds. They showed that anatase fillers size decreases when the P/Ti ratio increases. However, for a P/Ti ratio of 0.2, TiO₂ domains are amorphous, probably because too few Ti atoms are involved.

To improve interactions between metal oxide surface and its environment, another strategy is to functionalize the metal oxide surface by using a macromolecule. Zoulalian *et al.*^[18] synthesized polymer architectures by free radical polymerization of dimethyl(11-methacryloyloxyundecyl) phosphonate with poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEG). The strong binding of phosphonate groups to TiO₂ fillers surface was exploited to surround the fillers of PEG chains. The interest of such oligomers is that they can be synthesized upon request, *i.e.* functional groups can be chosen depending on the environment of modified fillers.

This chapter presents a preliminary study on the modification of TiO₂ fillers by long alkyl chains *in situ* within the molten polypropylene by one-step non-hydrolytic sol-gel process. The aim of this study is to investigate the effect of the addition of a coupling molecule on the size and dispersion of TiO₂ fillers synthesized by the anhydride route. In a first part of this chapter, TiO₂ fillers were synthesized by a non-hydrolytic sol-gel process involving the reaction of titanium isopropoxide (Ti(OⁱPr)₄) as titanium dioxide precursor, acetic anhydride (Ac₂O) as oxygen donor and diethyl octylphosphonate (DEOP) or lauric anhydride (LAnh) as coupling molecules. In a second part, a telomer containing phosphonate groups and an alkyl chain was used as the phosphonate based reagent in order to improve the interface between *in situ* synthesized TiO₂ fillers and polypropylene. All reactions took place in molten polypropylene matrix in an internal mixer or in the extruder, at a temperature range of between 200 and 240 °C. In order to compare the morphology and the size of

TiO₂ fillers synthesized with or without coupling molecules, electron microscopy observations were performed on composites. TDA-GC-MS coupling allowed identifying reaction by-products and confirming the grafting of coupling molecules.

II. Use of coupling molecules (DEOP or lauric anhydride) to promote PP/TiO₂ compatibility

1. Presentation of coupling molecules

Two coupling molecules were selected, involving two different alkyl chain lengths: the diethyl octylphosphonate (DEOP) and the lauric anhydride. DEOP was chosen for reasons already cited in the introduction, *i.e.* a moderate reactivity and the efficiency of anchoring, but also for its alkyl chain based on eight carbon atoms. The lauric anhydride was chosen because anhydrides are successful oxygen donor for the non-hydrolytic sol-gel synthesis in our conditions, as seen in the previous chapters. Moreover, lauric anhydride possesses longer alkyl chain than DEOP. Thus adding a small amount of lauric anhydride should promote filler/matrix interactions during the fillers growth. Chemical structures of these two coupling molecules are displayed in Figure V.1. DEOP (98 %) was purchased from Alfa Aesar and lauric anhydride (> 98 %) was purchased from Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. All chemicals were used without further purification.

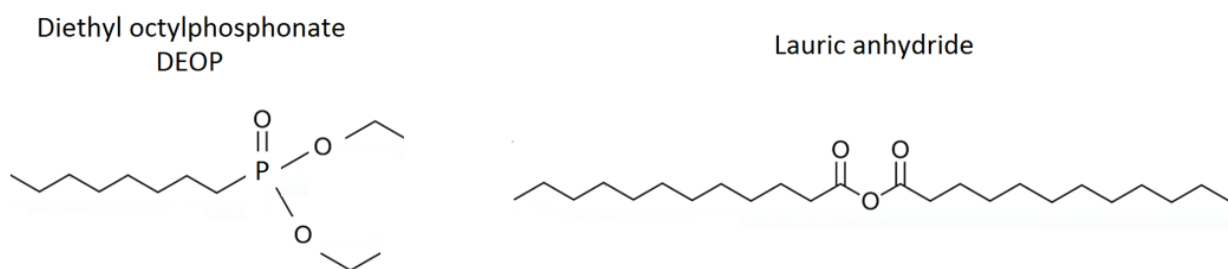


Figure V.1 - Chemical structures of the two coupling molecules

2. Synthesis of PP/TiO₂ composites from Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O with the use of a coupling molecule in extruder

PP/TiO₂ composites with 5 wt % of expected TiO₂ were prepared from Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O with the same strategy as that used in the first experimental chapter. The only change is the addition of 0,1 equivalent of coupling molecule (for 1 eq. Ti). Ti(OⁱPr)₄ (1 eq.) and Ac₂O (2 eq.) were first pre-mixed in a Schlenk tube under argon atmosphere for 1 h in order to avoid hydrolysis of the two reactants. As the quantity of DEOP or lauric anhydride to be used is very low, the coupling molecule was directly added to the pre-mix solution of Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O just before its incorporation in the co-rotating twin screw extruder. Synthesis involving the use of DEOP is called “Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O-DEOP” and the one involving the use of lauric anhydride is called “Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O-LAnh”. The reference without coupling agent is called “Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O”.

For all composites, no reactants or by-products were recovered by the vacuum pumping system set up in the extruder. Indeed, as isopropyl acetate has a boiling point of 90 °C, it may have been evaporated as soon as created during reactive extrusion at 240 °C. All experimental conditions are described in the second chapter.

To evaluate the influence of coupling molecules addition on the morphology of TiO₂ fillers, which implies the dispersion and the size of dispersed domains, SEM and TEM analyses were performed on the three extruded composite samples. Micrographs displayed in Figure V.2 show a homogeneous TiO₂ fillers dispersion in the PP matrix for all samples observed.

The mean Feret's diameter calculated from scanning electron micrographs is smaller when the synthesis of the TiO₂ is realized with the presence of the coupling molecule. The use of lauric anhydride in comparison with DEOP allows reaching a slightly smaller mean size of TiO₂ fillers in the polypropylene matrix. This observation is consistent with alkyl chain lengths of the two molecules: 11 carbon atoms for lauric anhydride and 8 carbon atoms for DEOP. It is also consistent with the observations of Genix *et al.*^[14] who showed that the longer the alkyl chains at the surface of TiO₂ fillers are, the better dispersion is obtained. However, according to the solubility parameters determined by the Fedors' method, which are of 16.1 (MPa)^{1/2} for DEOP and 17.8 (MPa)^{1/2} for lauric anhydride, DEOP should have more affinity with polypropylene ($\delta = 16.0$ (MPa)^{1/2}) than lauric anhydride.

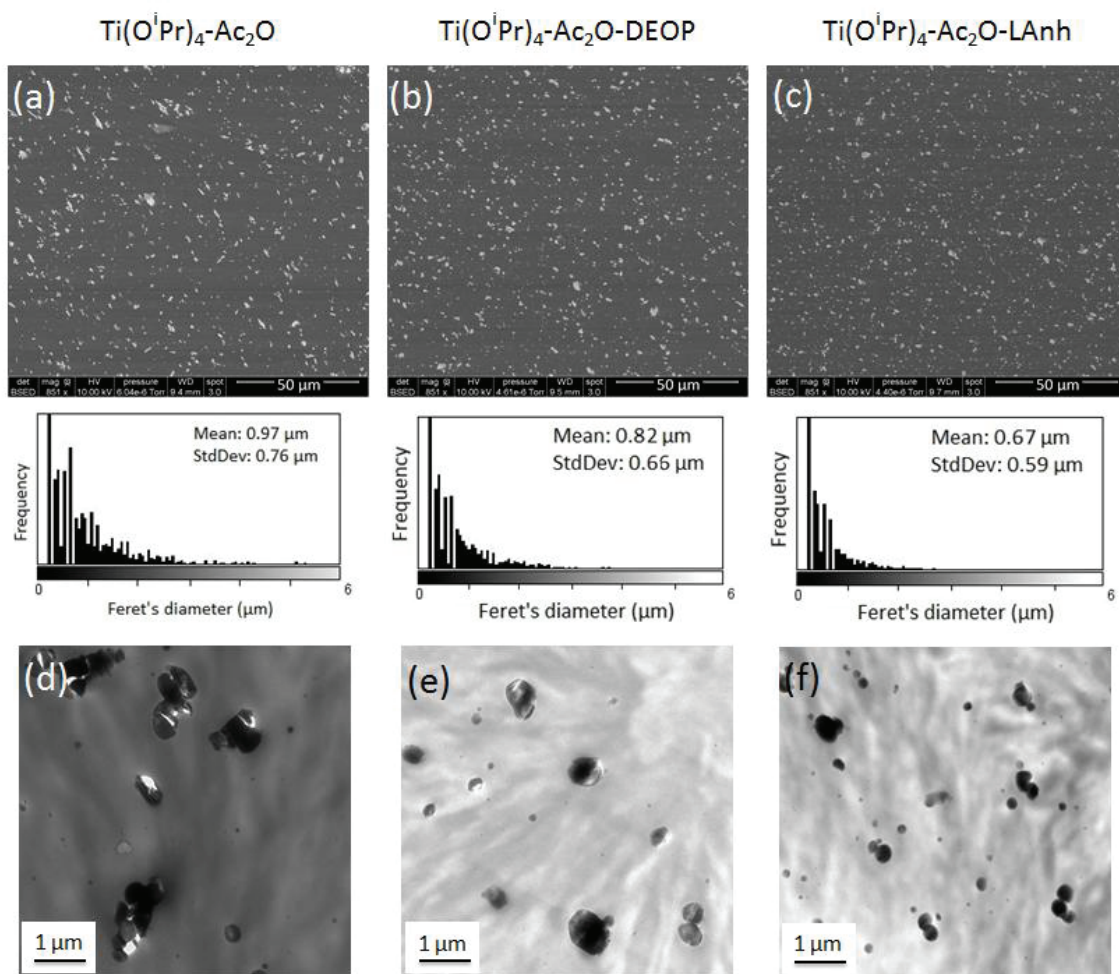


Figure V.2 - SEM and Feret's diameter distributions of (a) $Ti(O^iPr)_4-Ac_2O$ composite (b) $Ti(O^iPr)_4-Ac_2O-DEOP$ composite and (c) $Ti(O^iPr)_4-Ac_2O-LAnh$ composite and TEM images of (d) $Ti(O^iPr)_4-Ac_2O$ composite (e) $Ti(O^iPr)_4-Ac_2O-DEOP$ composite and (f) $Ti(O^iPr)_4-Ac_2O-LAnh$ composite

Furthermore, transmission electron micrographs provide also information on compatibility between synthesized fillers and PP matrix. While holes are observed in the TEM image of $Ti(O^iPr)_4-Ac_2O-TiO_2$ composite, no fillers were snatched from the polymer matrix in composites synthesized with the addition of a small amount of coupling molecule. Moreover, observed fillers seem smaller in the case of $Ti(O^iPr)_4-Ac_2O-LAnh$ sample than for $Ti(O^iPr)_4-Ac_2O-DEOP$ sample (as already measured on SEM micrographs). This phenomenon can arise from the difference of alkyl chain length. Two hypotheses can be proposed to explain the decrease of TiO_2 fillers size. First, at the surface of fillers, alkyl chains should promote interactions with the polypropylene matrix and decrease the surface tension of fillers. On the other hand, the reactivity of coupling molecules at the surface of TiO_2 fillers should be lower than the reactivity of acetate groups and can disturb the fillers growth. These two phenomena can coexist.

In order to validate the key role of coupling molecules during the TiO₂ synthesis, two types of incorporation method have been investigated. As explained here above, by adding the compatibilizer at the same time as reactants, it should have an influence on the fillers growth. Otherwise, if the compatibilizer is added in a second step after a certain condensation reaction rate between the titanium dioxide precursor (Ti(OⁱPr)₄) and the oxygen donor (Ac₂O) is presumed to be reached, alkyl groups should be at the surface of TiO₂ fillers without significant effect on the fillers growth and thus they should act like a surface modifier. As already explained, as it is difficult to control very low feeding rate with our extruder equipment, this specific study was carried out in an internal mixer.

3. Synthesis of PP/TiO₂ composites from Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O with the use of a coupling molecule in internal mixer

PP/TiO₂ composites with 5 wt % of expected TiO₂ were prepared from Ti(OⁱPr)₄ and Ac₂O in an internal mixer Haake® equipped with two counter-rotating rotors running with a rotor speed of 50 rpm. The temperature was first set at 200 °C for the melting of PP and the mixing with reactants was realized at 240 °C, as in the extruder. DEOP or lauric anhydride were added in the internal mixer either concomitantly to the addition of the Ti(OⁱPr)₄ + Ac₂O pre-mixed medium or after 10 minutes of reaction of the initially introduced pre-mixed as schematized in Figure V.3. The different systems are described in Table V.1.

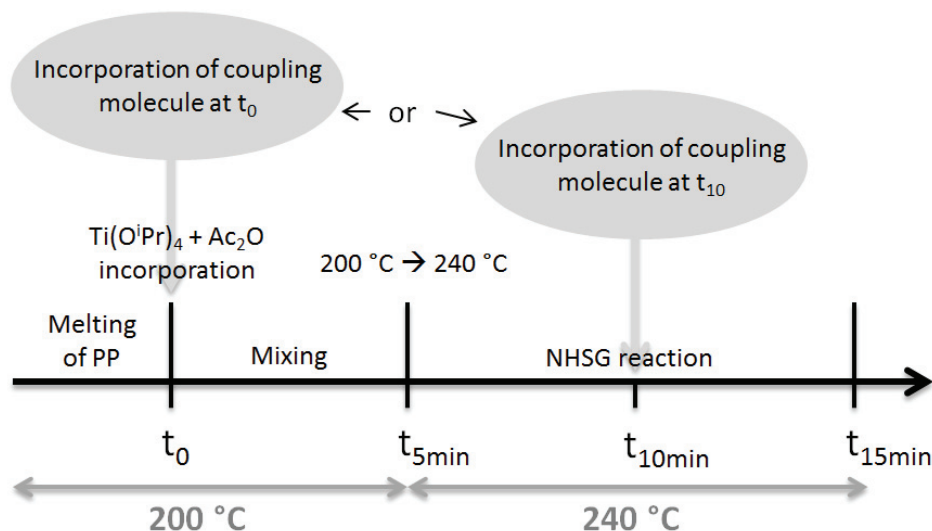


Figure V.3 - Schematic representation of the different reaction steps in internal mixer

Table V.1 - PP/TiO₂ composite samples synthesized in internal mixer – Influence of the nature and delay of incorporation of the coupling molecule

Sample reference	Theoretical wt % of TiO ₂	Coupling molecule (CM)	Incorporation time of CM
IM-Ti(O ⁱ Pr) ₄ -Ac ₂ O	5	None	/
IM-Ti(O ⁱ Pr) ₄ -Ac ₂ O-DEOP-t ₀	5	DEOP	t ₀
IM-Ti(O ⁱ Pr) ₄ -Ac ₂ O-DEOP-t ₁₀	5	DEOP	t _{10min}
IM-Ti(O ⁱ Pr) ₄ -Ac ₂ O-LAnh-t ₀	5	Lauric anhydride	t ₀
IM-Ti(O ⁱ Pr) ₄ -Ac ₂ O-LAnh-t ₁₀	5	Lauric anhydride	t _{10min}

To determine if coupling molecules have reacted, samples were analyzed by TDA-GC-MS coupling. Chromatograms of IM-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O-DEOP-t₁₀ and IM-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O-LAnh-t₁₀ are displayed in Figure V.4. Chromatograms of samples synthesized by incorporating the coupling molecule at t₀ are not displayed because they contain exactly the same signals. Observed signals are very low in intensity, meaning that identified molecules are present in the composites in very small quantity. In all cases, no signal attributable to coupling molecule is present in the chromatogram, meaning that the reaction between DEOP or lauric anhydride with acetate groups occurs with our internal mixer conditions, even when coupling molecules were added after 10 minutes. Indeed, the DEOP signal would expect to appear at 9.30 min and the lauric anhydride signal would expect to appear at around 12 min.

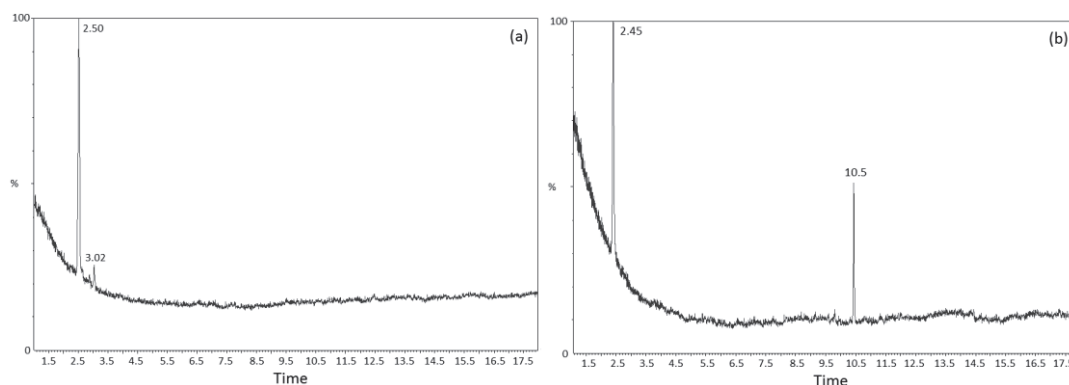


Figure V.4 - Chromatograms of (a) IM-TiO₂-DEOP-t₁₀ composite and (b) IM-TiO₂-LAnh-t₁₀ composite obtained by TDA-GC-MS coupling analyses (200 °C ; 10 min)

Chromatogram of the IM-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O-DEOP-t₁₀ sample in Figure V.4(a) contains signals at 2.50 min and at 3.02 min corresponding to traces of water and ethyl acetate respectively. Water is always detected in TDA-GC-MS coupling analyses due to its presence in the helium flow. The presence of ethyl acetate is due to the reaction between acetate groups attached to titanium and diethyl phosphonate according to the schematic representation in Figure V.5. According to Mutin et

al.^[16], the reaction of diethyl phosphonate with metal oxide surface can lead to mono-, bi- or tridentate species with one, two or three P-O-Ti bonds for each P atom (Figure V.5).

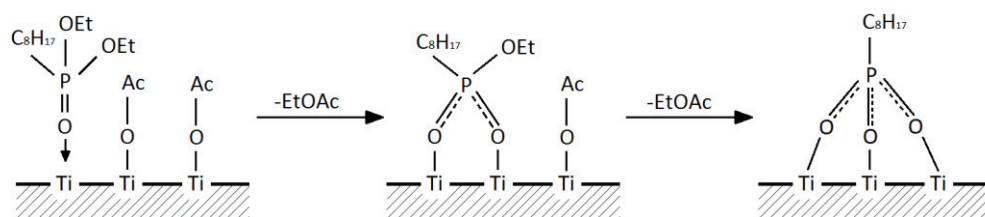
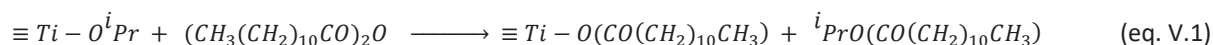


Figure V.5 - Schematic representation of the reaction of DEOP with Ti-O-Ac groups at the surface of growing TiO₂ fillers^[16]

In the chromatogram of IM-Ti(O^{*i*}Pr)₄-Ac₂O-LAnh-t10 sample in Figure V.4(b), the signal corresponding to water is also present at 2.45 min. The signal at 10.5 min corresponds to isopropyl laurate, which is the expected by-product of the reaction between titanium isopropoxide and lauric anhydride according to equation V.1.



SEM observations were performed on the composite samples and micrographs are displayed in Figure V.6. First, it is important to emphasize that the morphology and dispersion of TiO₂ fillers synthesized in internal mixer is quite different from the TiO₂ fillers synthesized in extruder. We can observe on the IM-Ti(O^{*i*}Pr)₄-Ac₂O micrograph the presence of objects whose mean size is around few micrometers. TEM micrograph of this sample in Figure V.7 shows that the biggest objects are actually aggregates comprised of fillers of size below 1 μm.

With IM-Ti(O^{*i*}Pr)₄-Ac₂O sample as reference, we can see a slight decrease of the fillers size with the addition of compatibilizer for all samples. The finest fillers size distribution is obtained for the IM-Ti(O^{*i*}Pr)₄-Ac₂O-LAnh-t0 sample and the mean Feret's diameter is smaller when the compatibilizer was added at t0, *i.e.* with reactants (on the micrograph of the IM-Ti(O^{*i*}Pr)₄-Ac₂O-DEOP-t0 sample, big aggregates are visible but the presence of a lot of small fillers leads to the determination of a mean Feret's diameter of 0.64 μm, see TEM micrograph below). This result can be easily explained: the presence of DEOP or lauric anhydride during the TiO₂ synthesis implies that fillers are surrounded by alkyl chain during their growth. Alkyl chains should allow, on one hand, improving the compatibility with the polypropylene matrix and therefore reaching a good dispersion of TiO₂ fillers, and on the other hand, disrupting the fillers synthesis by steric hindrance effect and by the difference of reactivity between undecyl or octyl chains and acetate or isopropyl groups at the surface of TiO₂ fillers. It is noteworthy that TiO₂ fillers which are observed here may have different

condensation degree and the presence of smaller fillers could be the result of a low condensation rate.

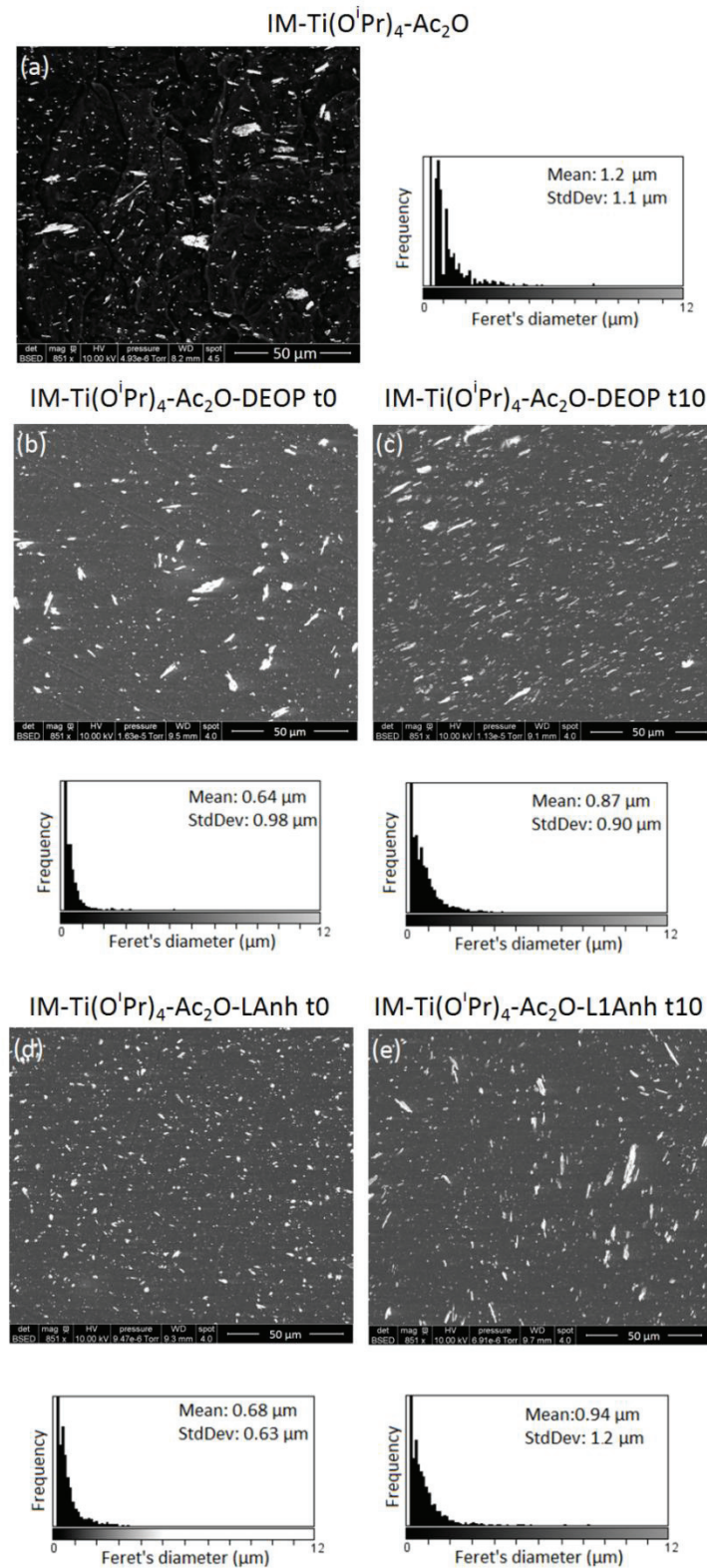


Figure V.6 - SEM images of PP/ TiO_2 composite samples synthesized in internal mixer from $Ti(O^iPr)_4$ and Ac_2O with or without adding of a coupling molecule and Feret's diameter distributions of TiO_2 fillers (a) IM-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O (b) IM-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O-DEOP t0 (c) IM-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O-DEOP t10 (d) IM-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O-LAnh t0 (e) IM-Ti(OⁱPr)₄-Ac₂O-LAnh t10

In order to complete these observations, samples were observed by transmission electron microscopy (Figure V.7). On the micrograph of the IM- $Ti(O^iPr)_4$ - Ac_2O sample (synthesized without compatibilizer), some holes are present at the interface between fillers and polypropylene matrix, as previously observed for the $Ti(O^iPr)_4$ - Ac_2O sample synthesized in extruder. The addition of compatibilizer allows improving the compatibility between fillers and matrix: indeed, there are fewer holes in composites. Aggregates with rod-shape morphology are present in IM- $Ti(O^iPr)_4$ - Ac_2O -DEOP-t10 and IM- $Ti(O^iPr)_4$ - Ac_2O -LANh-t10 samples, as in the IM- $Ti(O^iPr)_4$ - Ac_2O sample. In all cases, the introduction of compatibilizer leads to the presence of small fillers, with size inferior to 100 nm.

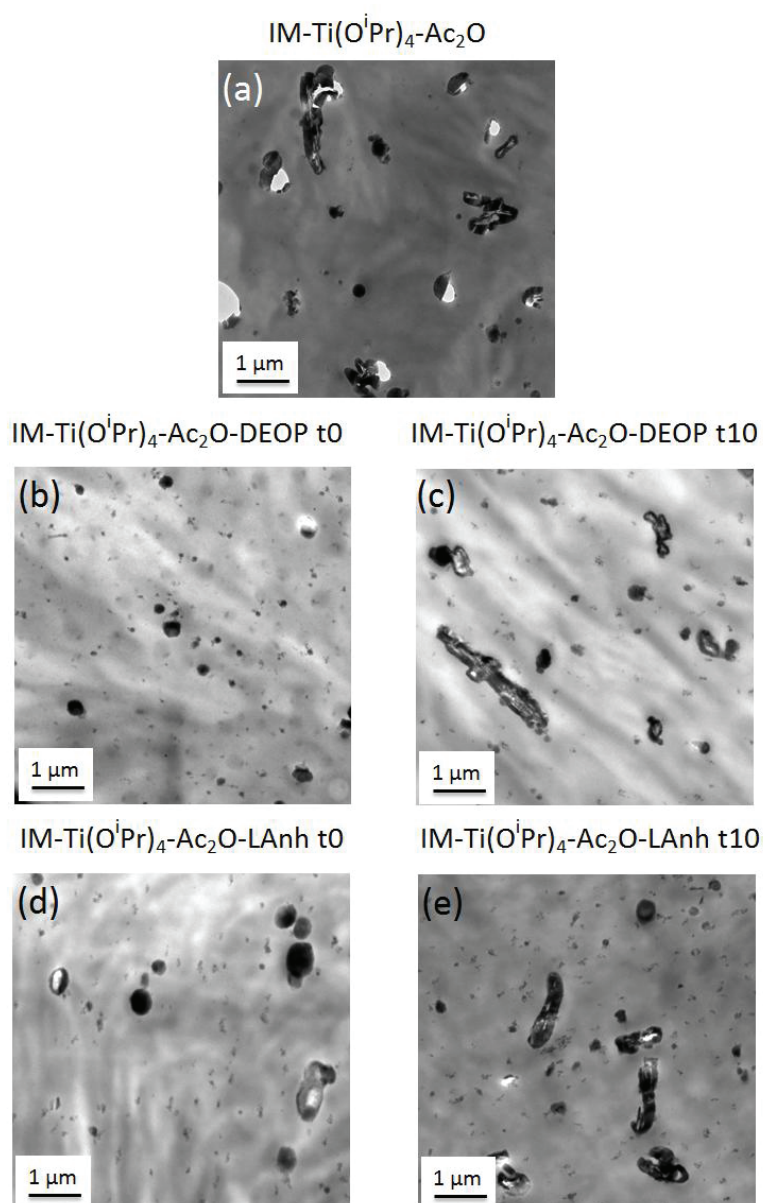


Figure V.7 - TEM images of PP/ TiO_2 composite samples synthesized in internal mixer from $Ti(O^iPr)_4$ and Ac_2O with or without adding of a coupling molecule (a) IM- $Ti(O^iPr)_4$ - Ac_2O (b) IM- $Ti(O^iPr)_4$ - Ac_2O -DEOP t0 (c) IM- $Ti(O^iPr)_4$ - Ac_2O -DEOP t10 (d) IM- $Ti(O^iPr)_4$ - Ac_2O -LANh t0 (e) IM- $Ti(O^iPr)_4$ - Ac_2O -LANh t10

As conclusion of this first part, lauric anhydride or DEOP as compatibilizer play a role in the fillers/matrix compatibility during the fillers growth. By surrounding the TiO₂ fillers surface, alkyl chains provide a better interface with polypropylene. The use of a coupling molecule for the *in situ* synthesis of TiO₂ fillers in molten polymer is thus a good strategy to avoid the formation of aggregates and obtain smaller fillers, while limiting the molar fraction of required reactants. Indeed, as seen in the second chapter, the use of hexanoic anhydride as oxygen donor also allows obtaining smaller fillers in comparison with acetic anhydride (mean diameter of 0.7 μm and 1 μm respectively) but leads to the formation of high molar mass by-products which are more difficult to extract.

III. Use of a telomer containing phosphonate groups

1. Presentation of telomer used as compatibilizer

In the literature, a common approach to improve the fillers dispersion in polymer matrix or to increase the compatibility between two polymers is the use of oligomer with functional groups.^[19] Polypropylene-grafted-maleic anhydride (PP-g-MA) and polyethylene-grafted-maleic anhydride (PE-g-MA) are the most widely used compatibilizers for preparing polyolefin-based nanocomposites.

In this part, a telomer was used to improve the compatibility between polypropylene and *in situ* synthesized TiO₂ fillers. It was synthesized by Robin and his colleagues from IAM laboratory in Montpellier, who work on the synthesis of polymers with controlled architecture.^[18] It is composed of an alkyl chain to promote interactions with polypropylene and methacrylic units bearing a dimethyl phosphonate function in order to create covalent bonds with the surface of TiO₂ fillers synthesized by anhydride route. Indeed, as discussed in the introduction, phosphonate groups are able to react with the surface of TiO₂ fillers. In this part, the dimethyl methacrylic phosphonate telomer is chosen. Its structure is depicted in Figure V.8 and it will be named "DMMP telomer". The telogen used to limit the size of the telomer is the 1-dodecanethiol, which explains the presence of a sulfur atom. The degree of polymerization is equal to 10. It is necessary to limit the molar mass of the telomer to be used as a compatibilizer. Indeed, the formation of hydrogen bonds between telomer chains leads to a strong increase of the viscosity.

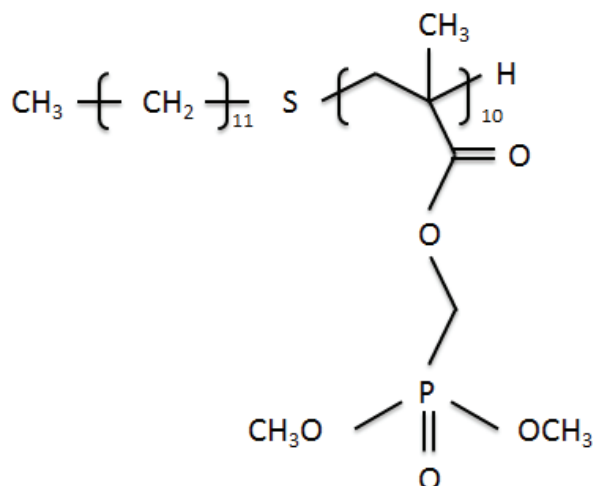


Figure V.8 - Structure of the DMMP telomer used as compatibilizer for the *in situ* synthesis of PP/TiO₂ composite

Figure V.9 displays the Fourier-Transform Infra-Red (FTIR) spectrum of the telomer. Signals between 3000 and 2800 cm⁻¹ correspond to CH₃ and CH₂ stretching vibrations. At 1740 cm⁻¹, the signal observed is attributable to ester groups. The medium signal at around 1440 cm⁻¹ can be attributed to the presence of P-CH₂ bonds but also to CH₃ and CH₂ vibrations. The presence of P=O bonds is evidenced by the signal at around 1240 cm⁻¹. The signal at 1140 cm⁻¹ corresponds to P-O-Me bonds and the strongest one at 1020 cm⁻¹ corresponds to P-O-C stretching vibrations, as the signal at around 800 cm⁻¹ [20,21].

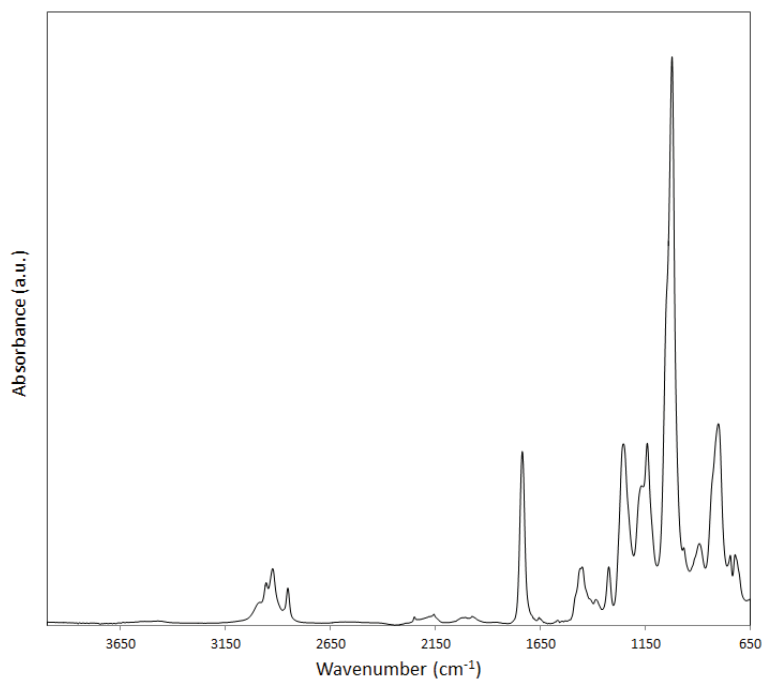


Figure V.9 - FTIR spectrum of the DMMP telomer recorded in ATR mode

2. Synthesis of PP/ TiO_2 composites from $Ti(O^iPr)_4$ and Ac_2O with the use of DMMP telomer as compatibilizer in internal mixer

The composites were synthesized in the internal mixer with the same previous conditions. Polypropylene and 0.01 equivalent of DMMP telomer (in relation to 1 equivalent of Ti) were introduced in the mixer at 200 °C then mixed for 3 minutes. Then, a pre-mixed medium of 1 equivalent of $Ti(O^iPr)_4$ and 2 equivalents of Ac_2O were added in the molten polypropylene to achieve 5 wt % of TiO_2 in the composite. Five minutes after the introduction of reactants at 200 °C, the temperature was raised to 240 °C for 10 minutes. Sample so obtained is named “ $Ti(O^iPr)_4$ - Ac_2O -DMMP”.

In order to know if the addition of DMMP telomer has an impact on the synthesis and the dispersion of TiO_2 fillers in the molten polypropylene, sample was observed by scanning electron microscopy (Figure V.10).

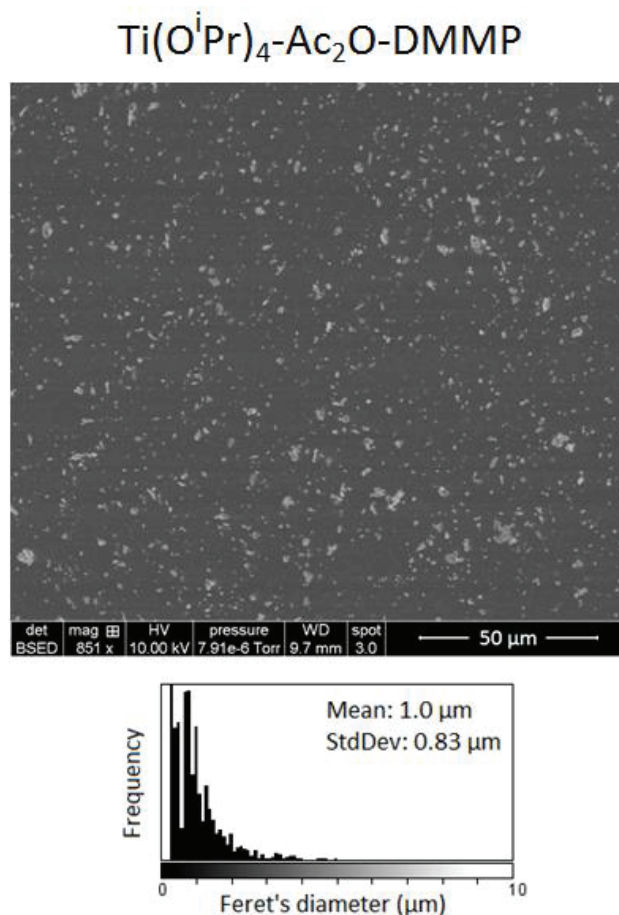


Figure V.10 - SEM image and Feret's diameter distribution of $Ti(O^iPr)_4$ - Ac_2O -DMMP composite

On the SEM image of the composite sample, it can be noted a homogeneous dispersion of fillers with a mean size of $1.0 \mu m$. To go further in the morphology analysis, TEM analyses was performed on the composite (Figure V.11). The fillers morphology observed in the $Ti(O^iPr)_4$ - Ac_2O -DMMP micrograph is very different from the morphologies observed previously for other PP/ TiO_2 composite samples. Indeed, some fillers have a core-shell structure, with a more important contrast for the shell part than for the core. According to this difference of contrast, Ti atoms, which have the highest atomic number in the sample, are mostly located in the shell of observed fillers. In order to know more precisely the composition of the different phases, EDX analyses were performed on this sample and obtained results are summarized in the same Figure V.11.

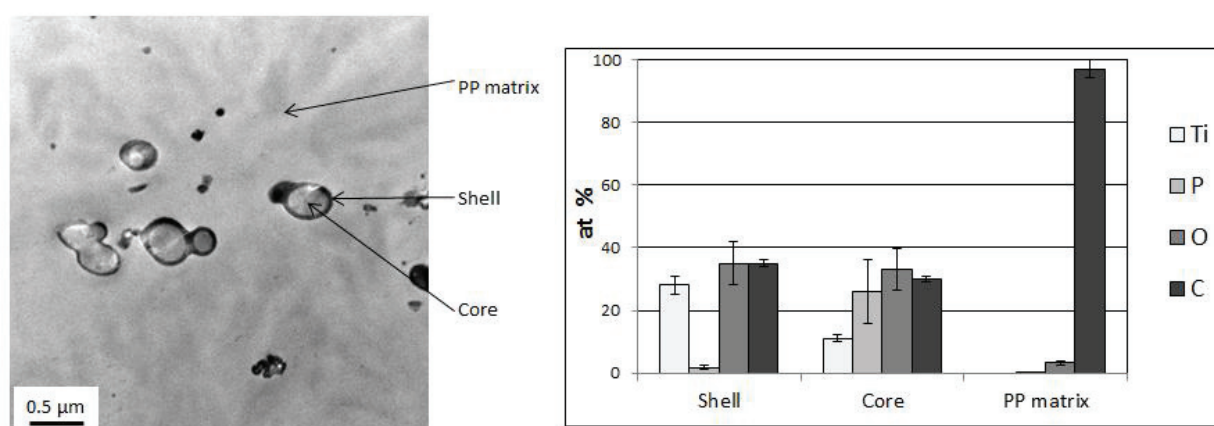


Figure V.11 - TEM image of $Ti(O^iPr)_4$ - Ac_2O -DMMP composite and identification of the atomic composition of the different phases (polypropylene, filler shell and filler core) by EDX spectroscopy

EDX results provide information about the presence of atoms and their atomic percent in the three different phases of the nanocomposite, *i.e.* polypropylene matrix, fillers shell and fillers core. It should be noted that a thin film of pure carbon is deposited on the TEM grid and participates in the atomic percent measurement. As expected, the polypropylene matrix contains a majority of carbon atoms. A low amount of phosphorus and oxygen atoms is also identified, indicating the presence of a low quantity of telomer in the matrix. For the composition of the filler shell, as mentioned above, an important amount of titanium atoms is identified as well as oxygen and carbon atoms. A negligible proportion of phosphorus is present in the shell of fillers. These results suggest that the shell consists mostly of TiO_2 . On the contrary, the core of fillers contains a significant proportion of P atoms and a smaller proportion of Ti atoms. The formation of P-O-Ti bonds in order to form titanium phosphonate phase is possible. In conclusion, Ti-O-Ti network may grow from phosphonates groups, forming core-shell fillers. As the DMMP telomer is incorporated in the PP before the TiO_2 precursors, it may play the role of nucleating/initiating agent for the TiO_2 synthesis. This result was not expected: indeed, due to the presence of the alkyl chains, it was expected that telomers are located at the interface between

TiO₂ fillers and polypropylene matrix to promote fillers dispersion. In the literature, no core-shell fillers were *in situ* synthesized in molten polymer to our knowledge. It would be interesting to investigate syntheses with other concentrations of DMMP and other incorporation method to study their influence on the composite morphology.

IV. Conclusion

In this chapter, the strategy used to improve the morphology of *in situ* synthesized TiO₂ fillers in polypropylene matrix was the addition of a compatibilizer with long alkyl chain. In the first part, we studied the effect of two coupling molecules: diethyl octylphosphonate and lauric anhydride. The addition of a small amount of these molecules has a positive effect on the size of TiO₂ fillers. Indeed, the mean size of fillers decreases with the presence of lauric anhydride or DEOP. According to the two different methods of incorporation studied, the improvement of fillers dispersion and the decrease of fillers size are due to the presence of alkyl chains at the TiO₂ fillers surface, which enhance fillers/polypropylene compatibility and could also limit the fillers growth.

In the second part, a telomer with phosphonate groups was used as compatibilizer. It was expected that phosphonate groups react with TiO₂ fillers surface and that alkyl chains of telomer allow a good affinity with polypropylene matrix. That supposes that telomer are located at the interface between polypropylene and *in situ* synthesized TiO₂ fillers. However, obtained results are very different: phosphorus groups are enclosed by a TiO₂ shell. A hypothesis is that phosphonates groups play the role of nucleating/initiating agent in the TiO₂ synthesis. No improvement of TiO₂ fillers dispersion is observed with the use of this telomer: the mean size of fillers is quite similar for samples with or without compatibilizer. Nevertheless, this *in situ* synthesis is an original way to elaborate composites with core-shell fillers in a one-pot process and in a molten polymer medium.

V. Characterization techniques

Most of the characterization techniques used in the present chapter was already described in the second chapter. Scanning and transmission electron microscopies were performed in the same conditions. The transmission electron microscope was equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) analyzer for elemental chemical analysis. TGA and TDA-GC-MS coupling analyses conditions

were also described in the second chapter. Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra was recorded with a Nicolet iS-10 Fourier transform infrared spectrometer of Thermo Scientific in the wavelength range of 4000-650 cm⁻¹, in the attenuated total reflection mode.

References

- [1] Garcia-Lopez, D.; Picazo, O.; Merino, J.C.; Pastor, J.M. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*(5), 945–950.
- [2] Pauly, C.S.; Genix, A.-C.; Alauzun, J.G.; Jestin, J.; Sztucki, M.; Mutin, P.H.; Oberdisse, J. Structure of alumina-silica nanoparticles grafted with alkylphosphonic acids in poly(ethylacrylate) nanocomposites. *Polymer* **2016**, *97*, 138–146.
- [3] Bischoff, E.; Goncalves, G.P.O.; Simon, D.A.; Schrekker, H.S.; Lavorgna, M.; Ambrosio, L.; Liberman, S.A.; Mauler, R.S. Unrevealing the effect of different dispersion agents on the properties of ethylene-propylene copolymer/halloysite nanocomposites. *Mater. Des.* **2017**, *131*, 232–241.
- [4] Bikiaris, D.N.; Vassiliou, A.; Pavlidou, E.; Karayannidis, G.P. Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on ¹PP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing. *European Polymer Journal* **2005**, *41*(9), 1965–1978.
- [5] Kumar, S.K.; Jouault, N.; Benicewicz, B.; Neely, T. Nanocomposites with Polymer Grafted Nanoparticles. *Macromolecules* **2013**, *46*(9), 3199–3214.
- [6] Chevigny, C.; Dalmas, F.; Di Cola, E.; Gignes, D.; Bertin, D.; Boue, F.; Jestin, J. Polymer-Grafted-Nanoparticles Nanocomposites: Dispersion, Grafted Chain Conformation, and Rheological Behavior. *Macromolecules* **2011**, *44*(1), 122–133.
- [7] Stoeckelhuber, K.W.; Svistkov, A.S.; Pelevin, A.G.; Heinrich, G. Impact of Filler Surface Modification on Large Scale Mechanics of Styrene Butadiene/Silica Rubber Composites. *Macromolecules* **2011**, *44*(11), 4366–4381.
- [8] Bouty, A.; Petitjean, L.; Degrandcourt, C.; Gummel, J.; Kwasniewski, P.; Meneau, F.; Boue, F.; Couty, M.; Jestin, J. Nanofiller Structure and Reinforcement in Model Silica/Rubber Composites: A Quantitative Correlation Driven by Interfacial Agents. *Macromolecules* **2014**, *47*(15), 5365–5378.
- [9] Dinari, M.; Haghghi, A. Surface modification of TiO₂ nanoparticle by three dimensional silane coupling agent and preparation of polyamide/modified-TiO₂ nanocomposites for removal of Cr (VI) from aqueous solutions. *Prog. Org. Coat.* **2017**, *110*, 24–34.
- [10] Yang, Y.; Yi, C. Surface modification of TiO₂ for the preparation of full-dull polyamide-6 polymers. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*(13), 9456–9465.
- [11] Randon, J.; Blanc, P.; Paterson, R. Modification of Ceramic Membrane Surfaces Using Phosphoric-Acid and Alkyl Phosphonic-Acids and Its Effects on Ultrafiltration of Bsa Protein. *J. Membr. Sci.* **1995**, *98*(1–2), 119–129.
- [12] Gao, W.; Dickinson, L.; Grozinger, C.; Morin, F.G.; Reven, L. Self-assembled monolayers of alkylphosphonic acids on metal oxides. *Langmuir* **1996**, *12*(26), 6429–6435.
- [13] Guerrero, G.; Mutin, P.H.; Vioux, A. Anchoring of phosphonate and phosphinate coupling molecules on titania particles. *Chem. Mat.* **2001**, *13*(11), 4367–4373.
- [14] Genix, A.-C.; Schmitt-Pauly, C.; Alauzun, J.G.; Bizien, T.; Mutin, P.H.; Oberdisse, J. Tuning Local Nanoparticle Arrangements in TiO₂-Polymer Nanocomposites by Grafting of Phosphonic Acids. *Macromolecules* **2017**, *50*(19), 7721–7729.

- [15] Schmitt pauly, C.; GENIX, A.-C.; Alauzun, J.G.; Guerrero, G.; Appavou, M.-S.; Javier, P.; Oberdisse, J.; Mutin, P.H. Simultaneous Phase Transfer and Surface Modification of TiO₂ Nanoparticles Using Alkylphosphonic Acids: Optimization and Structure of the Organosols. *Langmuir* **2015**, *31*(40), 10966–10974.
- [16] Mutin, P.H.; Guerrero, G.; Vioux, A. Organic–inorganic hybrid materials based on organophosphorus coupling molecules: from metal phosphonates to surface modification of oxides. *Comptes Rendus Chimie* **2003**, *6*(8–10), 1153–1164.
- [17] Wang, Y.; Mutin, P.H.; Alauzun, J.G. One-step nonhydrolytic sol-gel synthesis of mesoporous TiO₂ phosphonate hybrid materials. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2019**, *10*, 356–362.
- [18] Zoulalian, V.; Monge, S.; Zuercher, S.; Textor, M.; Robin, J.J.; Tosatti, S. Functionalization of titanium oxide surfaces by means of poly(alkyl-phosphonates). *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*(51), 25603–25605.
- [19] Mengual, A.; Juárez, D.; Balart, R.; Ferrándiz, S. PE-g-MA, PP-g-MA and SEBS-g-MA compatibilizers used in material blends. *Procedia Manufacturing* **2017**, *13*, 321–326.
- [20] Szymanska-Chargot, M.; Zdunek, A. Use of FT-IR Spectra and PCA to the Bulk Characterization of Cell Wall Residues of Fruits and Vegetables Along a Fraction Process. *Food biophysics* **2013**, *8*, 29–42.
- [21] Thomas, L.C.; Chittenden, R.A. Characteristic infrared absorption frequencies of organophosphorus compounds—II. P-O-(X) bonds. *Spectrochimica Acta* **1964**, *20*(3), 489–502.

Conclusion générale

Ce travail, associant les procédés de mise en œuvre des polymères et la chimie sol-gel non-hydrolytique, avait pour but de proposer une nouvelle voie d'élaboration de nanocomposites polymères. Les interactions entre les charges synthétisées et le polymère ont été au cœur de ce sujet de recherche et plusieurs paramètres ont été étudiés dans ce but, comme le choix des précurseurs employés, l'ajout de molécules jouant le rôle de « compatibilisant » ou encore la nature du polymère. De plus, grâce aux possibilités offertes par le procédé sol-gel non-hydrolytique, nous avons pu générer *in situ* des charges avec des morphologies différentes, notamment des phosphonates de titane lamellaires.

L'étude bibliographique a montré l'intérêt et l'efficacité de la synthèse *in situ* de charges dans une matrice polymère en voie fondu. Cette étude a également permis de dresser un état de l'art de la chimie sol-gel non-hydrolytique et ainsi de mettre en avant les possibilités offertes par ce procédé. Néanmoins, les conditions de réactions SGNH décrites dans la littérature sont souvent éloignées des conditions rencontrées pour les synthèses en voie fondu. Il a donc été nécessaire dans un premier temps d'étudier les réactions pouvant être utilisées dans une gamme de température correspondant à celle de mise en œuvre du polymère et possédant une réactivité suffisante. Des réactions en milieu modèle ont été dans ce but effectuées par nos partenaires à Montpellier. Ces premières investigations ont permis de sélectionner une voie de synthèse compatible avec les conditions du procédé d'extrusion réactive : la voie « anhydride ».

Notre premier objectif a été, à partir des expériences menées en milieu modèle, de synthétiser des charges de dioxyde de titane dans une matrice polypropylène par extrusion réactive. La réaction *in situ* entre l'isopropoxyde de titane et l'anhydride acétique a conduit à la formation de charges micrométriques, dispersées de manière homogène dans la matrice polypropylène. Un taux de condensation du TiO_2 de 79 % a été déterminé pour ce système. Cette première synthèse montre le succès de la transposition du procédé sol-gel non-hydrolytique d'un milieu solvant à un milieu polymère fondu. Cependant, l'arrachement des charges de la matrice a été constaté par microscopie électronique en transmission, ce qui traduit une faible compatibilité entre la matrice et les charges. Dans le but d'améliorer les interactions entre les charges et la matrice, d'autres réactifs possédant des chaînes alkyles plus longues ont été utilisés. Les tailles des charges sont alors plus petites avec l'utilisation d'anhydride hexanoïque par rapport à celles obtenues à partir de l'anhydride acétique (0,7 μm et 1 μm respectivement). Lors de la synthèse, les chaînes pentyle se trouvent en surface des

charges et favorisent les interactions charges/matrice. Les sous-produits pour ces réactions sont facilement extractibles par un système de tirage sous pression réduite installé directement sur l'extrudeuse. Cependant, l'utilisation du précurseur tétrakis 2-ethylhexyl orthotitanate avec l'anhydride hexanoïque n'aboutit pas à la meilleure dispersion des charges malgré la présence de chaînes alkyles qui devraient favoriser les interactions avec la matrice. Notre hypothèse est que la quantité de réactifs et de sous-produits formés est telle qu'elle affecte la dispersion des charges.

Un second axe d'investigation a été l'étude de deux paramètres pouvant influencer la croissance des charges de TiO_2 : la nature du polymère et le choix du donneur d'oxygène. Des charges TiO_2 ont été synthétisées à partir de l'isopropoxyde de titane et de l'anhydride acétique dans les mêmes conditions dans deux matrices polymères différentes : le polypropylène et le polystyrène. Ces synthèses ont été effectuées en mélangeur interne. Les charges obtenues sont micrométriques dans le cas du composite PP/ TiO_2 , alors que dans le polystyrène, des nanocharges avec des diamètres inférieurs à 10 nm forment des agglomérats d'environ 200 nm bien dispersés dans la matrice. Cependant, le taux de condensation de TiO_2 déterminé pour l'échantillon PS/ TiO_2 est très inférieur à celui obtenu avec l'échantillon PP/ TiO_2 . Dans le polystyrène, deux autres donneurs d'oxygène ont été utilisés. Il s'agit de l'anhydride benzoïque et de l'acétophénone. Deux morphologies différentes ont été obtenues pour les composites PS/ TiO_2 synthétisés par ces voies. Dans le cas de l'utilisation de l'anhydride benzoïque, des charges de forme plaquettaire apparaissent bien dispersées dans la matrice polystyrène, tandis qu'avec l'utilisation de l'acétophénone, des nanocharges d'environ 15 nm de diamètre sont regroupées en agglomérats d'environ 900 nm bien dispersés. Ces différentes observations montrent l'intérêt du procédé de sol-gel non-hydrolytique, qui offre la possibilité de synthétiser des charges avec des morphologies variées à iso-structure chimique.

Pour l'obtention de charges avec des structures lamellaires, la synthèse de phosphonates de titane par voie sol-gel non-hydrolytique a été étudiée. Dans le polypropylène, le diéthyl octylphosphonate a été employé. La présence de liaisons P-O-Ti a pu être mise en évidence par RMN solide du phosphore et par spectroscopie infra-rouge. De plus, en RMN, un signal caractéristique de la présence de phosphore dans un environnement lamellaire est observé. Selon les propriétés viscoélastiques du composite, les charges synthétisées ont de fortes interactions avec la matrice polypropylène. Dans le polystyrène, des phosphonates possédant des groupements aromatiques ont été utilisés : le diéthyl benzylphosphonate (DEBP) et le diéthyl phénylphosphonate (DEPP). La présence de phosphonates de titane lamellaires a été mise en évidence par diffraction des rayons X. En effet, un signal caractéristique est observé aux faibles angles et correspond pour les deux composites à une distance inter-plaquettaire de 13 Å. De plus, cette morphologie lamellaire a été

observée en microscopie électronique en transmission. Les charges ont des tailles plus importantes dans le cas de l'utilisation du DEBP.

Enfin, une étude préliminaire sur une nouvelle stratégie visant à améliorer la dispersion des charges synthétisées *in situ* dans le polypropylène a été présentée. Il s'agit de l'utilisation en faible quantité d'une molécule possédant une longue chaîne alkyle avec un rôle de « compatibilisant ». Le diethyl octylphosphonate et l'anhydride laurique ont été utilisés dans ce but. L'ajout de ces molécules permet d'améliorer la compatibilité des charges avec la matrice polypropylène. En effet, les interactions entre la matrice polypropylène et la surface des charges entourées de chaînes alkyles sont favorisées. De plus, la présence de ces longues chaînes alkyles à la surface des charges devrait modifier, selon l'ordre d'incorporation des compatibilisants, leur croissance et ainsi expliquer les plus petites tailles de charges obtenues. Un télomère avec des groupements phosphonates a été utilisé dans le même but. A l'interface entre les charges et la matrice polypropylène, ce télomère devait permettre d'améliorer la compatibilité entre les deux phases. Cependant, les résultats obtenus ont montré l'obtention de charges avec une structure core-shell où les atomes de phosphore sont compris à l'intérieur d'une enveloppe composé de TiO_2 . Il serait intéressant de continuer à étudier l'emploi de télomères avec ce type de structure dans d'autres conditions et d'autres concentrations et leur influence sur les morphologies des charges obtenues. De plus, une étude sur le degré de condensation des charges synthétisées avec l'anhydride laurique et le DEOP permettrait de valider l'hypothèse selon laquelle la présence des chaînes alkyles à la surface des charges limite leur croissance.

De plus, des stratégies visant à obtenir un degré de condensation plus élevé (notamment pour les composites PS/ TiO_2 qui possèdent des degrés de condensation inférieurs à 50 %) pourraient être envisagées, comme par exemple un post-traitement en température ou des temps de réaction plus longs en mélangeur interne.

Une autre perspective qui pourrait être développée est la synthèse d'autres oxydes métalliques (à partir d'aluminium ou de zirconium par exemple). Ainsi, il serait envisageable de synthétiser des composites avec des propriétés très diverses à partir de ces premiers travaux. Le challenge réside dans le fait de trouver des précurseurs d'oxydes métalliques assez réactifs pour obtenir un bon degré de condensation mais stables face aux réactions d'hydrolyse non désirées.

En ce qui concerne les matériaux développés dans ces travaux de recherche, l'étude des propriétés barrière serait très intéressante sur les composites avec des charges lamellaires, comme souligné dans l'étude bibliographique. Cependant, les composites à base de polystyrène sont très cassants et obtenir un film mince avec ces matériaux s'est avéré impossible à ce jour.

En conclusion, ces travaux de thèse ont dans un premier temps prouvé l'efficacité du procédé sol-gel non-hydrolytique pour la génération *in situ* de charges inorganiques dans un milieu fondu mais ont également montré l'intérêt d'utiliser ce procédé pour l'obtention de charges avec des morphologies variées et des groupements de surface modulables, ce qui n'a jamais été référencé avant notre étude.

Résumé

Résumé en Français

Les nanocomposites suscitent un grand intérêt dû aux propriétés remarquables pouvant être apportées aux systèmes à base de polymère par les nanocharges. Une voie d'élaboration classique des nanocomposites est la dispersion des nanocharges dans le polymère en voie fondu. Cependant, cette voie d'élaboration a deux inconvénients majeurs : l'agglomération des nanocharges ainsi que les controverses sur leur manipulation. Pour répondre à ce problème, une autre approche a été développée ces dernières années et consiste à synthétiser les nanocharges *in situ* dans le polymère fondu par le procédé sol-gel. Néanmoins, dans des matrices polymères apolaires, les interactions entre les charges comportant des groupements hydroxyle de surface et la matrice ne sont pas favorisées. L'approche développée dans ce travail est l'utilisation de la chimie sol-gel non-hydrolytique pour la synthèse des charges en voie fondu. L'avantage de ce procédé est l'utilisation d'un donneur d'oxygène autre que l'eau et la capacité à jouer sur la taille et la morphologie des charges synthétisées. Des synthèses de dioxyde de titane et de phosphonates de titane lamellaires ont été effectuées en milieu fondu. Différents précurseurs ont été utilisés afin d'optimiser les interactions entre les charges et la matrice polymère. L'influence de la nature du polymère sur la morphologie des charges obtenues a aussi été étudiée.

Mots clés :

Composite polymère, sol-gel non-hydrolytique, synthèse *in situ*, extrusion réactive, dioxyde de titane, phosphonate de titane lamellaire.

Titre en anglais

In situ synthesis of nanocomposites by non-hydrolytic sol-gel chemistry in molten state

Résumé en anglais

Polymer nanocomposites have drawn considerable attention due to the improvement of structural and functional properties of polymer based systems. The common way to elaborate nanocomposites is the dispersion of fillers into the polymer. However, the agglomeration of nanofillers in the polymer and the increasing concerns about the manipulation of nanoobjects are the main issues of this technique. To overcome these problems, a "bottom-up" approach has been developed in recent years combining reactive extrusion and hydrolytic sol-gel chemistry. This

approach has some limitations for non-polar polymers. Indeed, water is required and the surface of such inorganic phases presents hydroxyl groups involving a weak interaction with the polymer matrix. Our approach is to use non-hydrolytic sol-gel chemistry to generate nanofillers in the molten polymer. The specificity of NHSG is the use of an oxygen donor instead of water and the ability to control the shape and the size of nanofillers. Syntheses of titanium dioxide and layered titanium phosphonates were carried out in molten polymer. Different precursors were investigated in order to improve the compatibility between matrix and fillers and obtain homogeneous dispersion of small size fillers. The influence of the polymer nature on the obtained fillers morphology has also been studied.

Keywords :

Polymer composite, non-hydrolytic sol-gel, *in situ* synthesis, reactive extrusion, titanium dioxide, layered titanium phosphonate