

## ÉTUDE DE COMPATIBILITÉ POLYMÈRE/ SILICATE STRATIFIÉ DANS LES NANOCOMPOSITES À MATRICE DE POLYSTYRÈNE

### STUDY OF THE COMPATIBILITY POLYMER/LAYERED SILICATE IN NANOCOMPOSITES WITH POLYSTYRENE MATRIX

Zina VULUGA,<sup>a</sup> Dan DONESCU,<sup>a</sup> Constantin RADOVICI,<sup>a</sup> Sever ȘERBAN,<sup>a</sup> Dumitru Mircea VULUGA,<sup>b</sup> Cristelle DELAITE<sup>c</sup> et Mircea TEODORESCU<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Institut National de Recherche et Développement pour la Chimie et la Pétrochimie  
202 Spl. Independenței, 060021 Bucarest, Roumanie

<sup>b</sup> Centre de Chimie Organique de l'Académie Roumaine, Bucarest, Roumanie  
202B Spl. Independenței, 060023 Bucarest, Roumanie

<sup>c</sup> Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université de Haute Alsace, ICSI-UPR 9069  
3 rue A. Werner 68093 Mulhouse cedex, France

<sup>d</sup> Laboratoire de Science des Polymères, Université "POLITEHNICA"  
149 Calea Victoriei, 010072 Bucarest, Roumanie

Reçu le 31 octobre, 2005

On a étudié l'effet de la modification de la superficie de l'organosilicate et celui des agents de compatibilisation (copolymère styrène-alt-anhydride maléique et copolymère greffé polystyrène-g-polyéthylène glycol) sur les propriétés morphologiques et structurales des nanocomposites polystyrène/silicate stratifié.

On a obtenu des nanocomposites à structure lamellaire intercalée, partiellement exfoliée, par l'intercalation dynamique directement de la masse fondue du polystyrène parmi les couches de l'organosilicate.

Les résultats de diffraction des rayons X (XRD), l'analyse thermogravimétrie (TGA) et microscopie électronique en transmission (TEM) ont révélé que:

L'exfoliation de l'organosilicate diminue l'interaction entre les chaînes d'alkyle ammonium et la superficie du silicate, donc augmente les possibilités d'interaction avec le polymère.

Les agents de compatibilisation favorisent la dispersion de l'organoargile dans la matrice de polystyrène suite à une adhésion améliorée du polystyrène à la superficie du silicate.

The effect of organosilicate surface modification and of compatibilizer agents (alternate copolymer styrene-maleic anhydride and grafted copolymer polystyrene-g-polyethylene glycol) on the morphological and structural properties of polystyrene/layered silicate was studied.

Nanocomposites with intercalated, partial exfoliated lamellar structure were obtained by dynamic direct intercalation of polystyrene from the melt between the organosilicate layers.

The results obtained by X ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) transmission electronic microscopy (TEM) revealed that:

The exfoliation of the organosilicate diminishes the interactions of the alkyl-ammonium chains with the silicate surface, increasing the interaction possibilities with the polymer matrix.

The compatibilizing agents favour the organoclay dispersion in the polystyrene matrix because of an enhanced adhesion of polystyrene at the silicate surface.

## INTRODUCTION

L'intérêt pour les nanocomposites polystyrène/silicate stratifié s'est récemment développé grâce à la combinaison avantageuse des propriétés améliorées, du prix intéressant et de la mise en forme facile.<sup>1</sup>

La modification de la surface du silicate est nécessaire pour la compatibilisation de silicate hydrophile avec la polymère hydrophobe. Généralement on utilise une réaction d'échange ionique (organophilisation) avec des sels quaternaires d'alkyl ammonium.<sup>2</sup> L'organophilisation n'est pas

\* Corresponding author: zvuluga@icf.ro

suffisante dans le cas d'un polymère non-polaire (polypropylène-PP) ou avec une polarité faible (polystyrène-PS). L'adhésion améliorée à l'interface matrice polymère/charge conduit à une dispersion uniforme des particules anisotropes avec rapport d'aspect élevé dans une matrice polymère continue. L'interaction polymère/silicate doit être plus grande que celle tensioactif/silicate<sup>3</sup>. Cette condition est réalisée si on utilise un polymère fonctionnalisé (comme agent de compatibilisation)<sup>3,4</sup> ou un dérivé de silane comme agent de couplage.<sup>3,5</sup>

On a étudié les effets de la modification de la superficie de l'organosilicate et des agents de compatibilisation (copolymère styrène-alt-anhydride maléique et copolymère greffé polystyrène-g-polyéthylène glycol) sur les propriétés morphologiques et structurales des nanocomposites polystyrène/silicate stratifié.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### Matériaux

Cloisite 30 B (Southern Clay Products S.U.A.-C30B), un montmorillonite avec la surface modifiée par une réaction d'échange ionique,<sup>6</sup> caractérisé par une distance interlamellaire,  $d_{001}$ : 18,14 Å et la perte de masse de 14% dans le domaine de température 190 ÷ 430 °C (TGA);

PS-AM – copolymère styrène-alt-anhydride maléique 1:1 (ICECHIM-Roumanie)<sup>6</sup>;

PS-g-PEG – copolymère polystyrène-g-polyéthylène glycol, avec environ 25% PEG de masse molaire 2000 (ICECHIM-Roumanie);

Polyéthylène glycol (PEG), de masse molaire 20000 (Fluka);

Diéthanolamide de suif (DEAS), (Solventul-Roumanie)

PS polystyrène grains,  $M_w=270000$ .

### Traitement de l'organosilicate avec PEG et DEAS

On a effectué le traitement dynamique de Cloisite 30 B avec PEG et DEAS dans un Plastographe Brabender, pour 1h, à 80 °C et 100 rpm, à un rapport silicate/produit organique 5:1. Les références des échantillons de Cloisite ainsi traité sont: Cloisite 30 B - PEG 20000 et Cloisite 30 B - DEAS.

### Obtention des nanocomposites

On a obtenu les nanocomposites dans conditions dynamiques, dans un Plastographe Brabender, par utilisation d'un concentré de PS avec un silicate stratifié modifié organique [6, 7], dilué avec PS jusqu'à la concentration finale de 5 % organosilicate, à 170°C, 100 rpm, 15 min. Par cette méthode on a obtenu les échantillons PS/organosilicate (ou organosilicate modifié)/agent de compatibilisation portant les références: PS/Cloisite 30 B/PS-AM; PS/Cloisite 30 B-PEG/PS-AM, PS/Cloisite 30 B-PEG/ Pst-g-PEG, PS/Cloisite 30 B-DEAS/PS-AM.

### Caractérisation

La distance interlamellaire,  $d_{001}$ , a été déterminée par la diffraction de rayons X (XRD) avec un diffractomètre DRON-2, 0, en utilisant la radiation  $\text{CoK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ ).

La stabilité à la thermo - oxydation a été déterminée par l'analyse thermo - gravimétrique avec un appareil Thermal Analysis DuPont 2100 à 10°C/min, dans l'air à un débit de 50 cm<sup>3</sup>/min sur l'intervalle 0÷700°C.

La forme et la dimension des particules ont été examinées par microscopie électronique en transmission (TEM) avec un appareil PHILIPS CM120 muni d'un système de numérisation MegaView II.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Des résultats obtenus par l'analyse thermogravimétrique (Tableau 1 et Fig. 1) on observe un déplacement de la vitesse maximale de décomposition vers les températures plus élevées; la stabilité thermique pour les produits obtenus augmente dans l'ordre:

**Cloisite 30 B - DEAS > Cloisite 30 B - PEG 20000 > Cloisite 30 B.**

Dans l'intervalle de température étudié (20 °C ÷ 700 °C) les produits obtenus présentent 3 à 4 étapes de décomposition, en contraste avec le Cloisite qui présente 5 étapes endothermiques. La première étape de décomposition est dans l'intervalle 20 °C ÷ 200 °C et est caractérisée par la perte de l'eau résiduelle d'organosilicate. La quantité d'eau éliminée est diminuée après la modification d'organosilicate et varie en fonction de la nature chimique des les agents d'exfoliation utilisés:

**Cloisite 30B > Cloisite 30 B - DEAS > Cloisite 30 B - PEG 20000.**

Dans l'intervalle de température 200 °C ÷ 400 °C l'organosilicate modifié avec le polyéthylène glycol, présente un seul effet endothermique accompagné d'une perte de masse importante à cause d'élimination du composé organique. Comme on s'attendait, l'organosilicate modifié avec diéthanolamide de suif (avec une structure chimique semblable avec celle du sel quaternaire d'ammonium utilisé pour l'obtention du Cloisite) a un comportement pareil au Cloisite, avec deux effets endothermiques, mais situés à des températures plus élevées et accompagné des pertes des masses plus grandes à cause au chargement organique supplémentaire de l'organosilicate.

Le résidu inorganique déterminé à 700 °C varie plus ou moins dans le même ordre, étant une mesure du grade d'intercalation et/ou d'interaction avec la surface du silicate, dans la série suivante:

**Cloisite 30 B - DEAS > Cloisite 30 B - PEG 20000 > Cloisite 30 B.**

Tableau 1

Les résultats TGA pour le Cloisite 30 B initial et après la modification de la surface avec des divers composés organiques

| L'échantillon             | La température a la vitesse maximale de décomposition, $T_{vmax}$ (°C) | Résidu a la 700 °C, $R_{700}$ (%) |
|---------------------------|--|-----------------------------------|
| Cloisite 30 B             | 275; 335   | 73                                |
| Cloisite 30 B - PEG 20000 | 330  | 70                                |
| Cloisite 30 B - DEAS      | 301; 350   | 64                                |

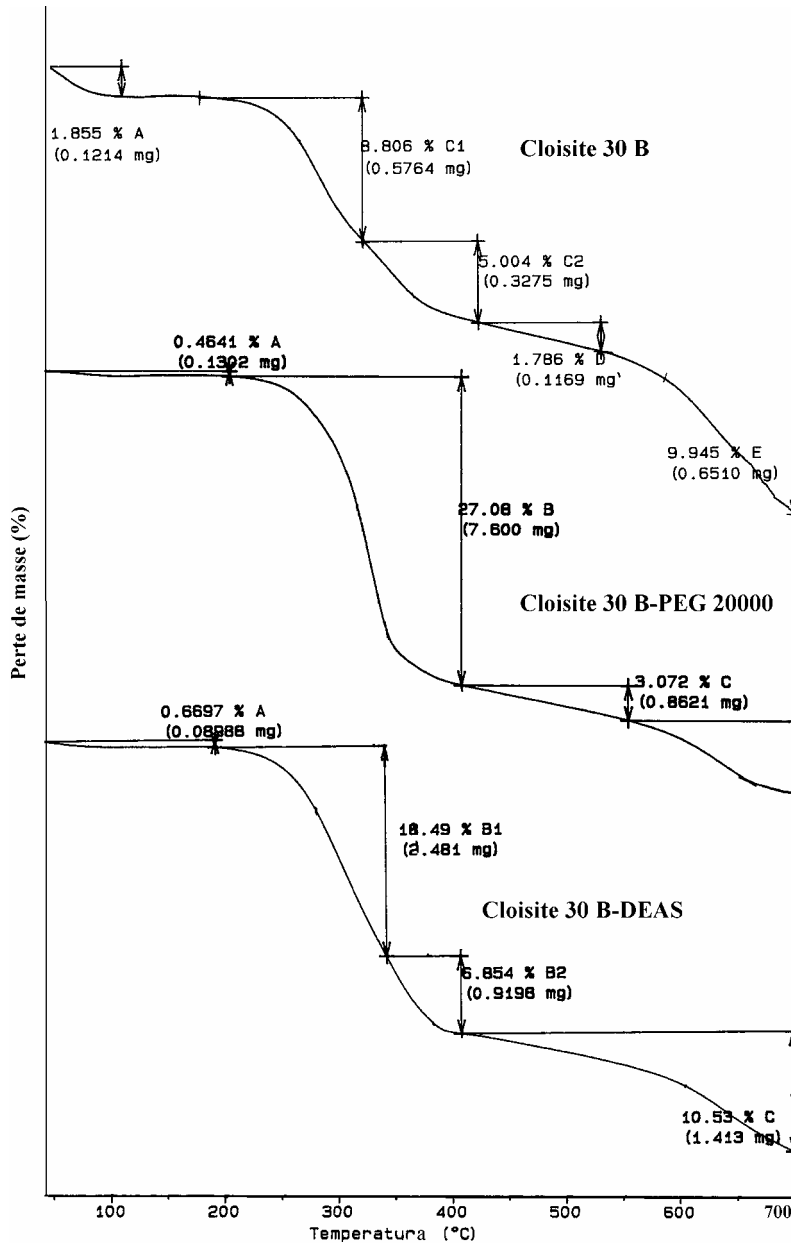


Fig. 1 – Les résultats TGA pour Cloisite 30 B initial et après la modification de la surface avec divers composés organiques.

Des diffractions des rayons X présentées dans la Fig. 2 on observe une augmentation de l'espace

interlamellaire dans l'ordre:

**Cloisite 30 B - DEAS > Cloisite 30 B - PEG 20000 > Cloisite 30 B.**

Ces résultats sont en concordance avec le résidu inorganique déterminé par l'analyse thermogravimétrique et constitue la preuve de

l'intercalation des composés organiques entre les couches d'organosilicates.

En comparaison avec le Cloisite 30 B, pour lequel l'espace interlamellaire est de 18,1 Å, pour les produits obtenus après le traitement avec des agents d'exfoliation, l'espace interlamellaire augmente de 10 Å à 37 Å, proportionnellement avec la masse molaire du composé organique.

Pour le traitement du Cloisite 30 B avec le polyéthylène glycol on observe une augmentation de l'espace interlamellaire avec environ 10 Å, ce qui démontre que les chaînes d'alkyl ammonium, qui initialement ont été orientés dans une structure "bicouche",<sup>7</sup> se réorganisent dans une structure

paraffinique inclinée, pour permettre la pénétration des composés organique dans les galeries, favorisant ainsi la solvataion de l'organosilicate par le polyéthylène glycol (peut-être la formation d'un complexe).

La haute compatibilité entre DEAS et les chaînes des sel quaternaire d'ammonium de Cloisite 30 B favorise la pénétration du composé organique dans les galeries par la réorientation verticale des les chaînes d'alkyl ammonium et l'augmentation de l'espace interlamellaire d'environ 37 Å.

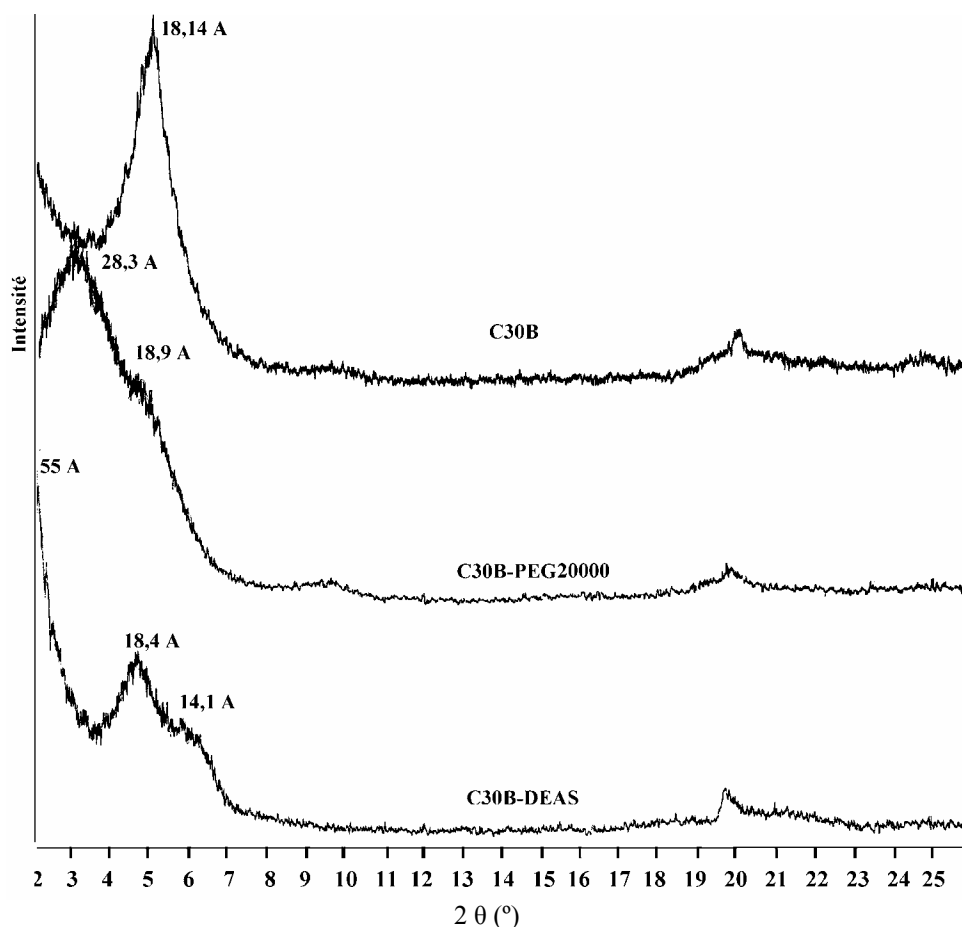


Fig. 2 – Les diffractions des rayons X pour le Cloisite 30 B initial et après la modification de la surface avec divers composés organiques.

Dans la Fig. 3 ont été présente les diffraction des rayons X pour les nanocomposites obtenus avec le silicate organophilisé et modifié avec des divers composés organiques. On observe que, en comparaison avec le silicate organophilisé et modifié, l'espace interlamellaire augment avec environ 8 Å.

Dans le cas d'utilisation du Cloisite 30B-DEAS le pique de diffraction de petit angle ( $2\theta: \sim 1,60^\circ$  a disparu), peut être cause d'une délamination des

couches, qui coexistent avec les couches intercalés. Le nanocomposite obtenu présente donc, une structure lamellaire partiellement exfoliée/partiellement intercalée.<sup>8</sup> Toutefois, il est possible, que dans le cas du Cloisite 30 B, le PS extrait l'extrémité "suif" du sel quaternaire d'ammonium, produisant ainsi un rapprochement des couches.

Dans le Tab. 2 sont présentées les valeurs pour la semi largeur  $\beta_{1/2}$ . On observe que, par rapport au nanocomposite obtenu avec Cloisite 30 B non

modifié, on obtiennent des structures plus désordonnées ( $\beta_{1/2}$  est supérieure de 40 ÷ 70% pour les nanocomposites avec Cloisite 30 B modifié, par

rapport au nanocomposite avec Cloisite 30 B) et par conséquent une délamination plus importante.

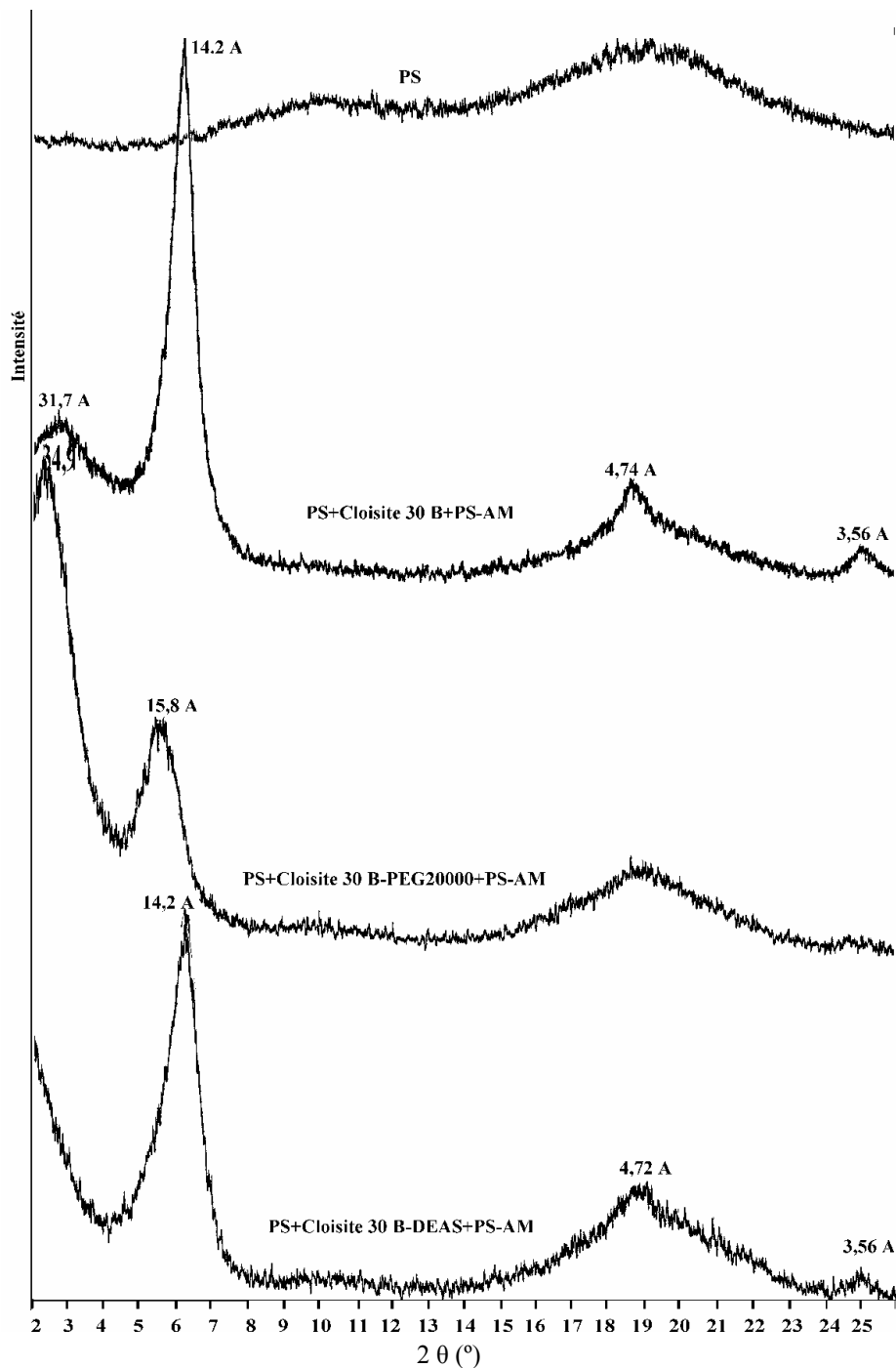


Fig. 3 – Les diffractions des rayons X pour les nanocomposites avec le Cloisite 30 B modifié.

Tableau 2

La semi-largeur  $\beta_{1/2}$  obtenue pour les nanocomposites avec des silicates organophilisés et modifiés

| No. | L'échantillon                 | $\beta_{1/2}$ , (°) |
|-----|-------------------------------|---------------------|
| 1   | PS+Cloisite 30 B+(PS-AM)      | 0,73                |
| 2   | PS+Cloisite 30 B-PEG+(PS-AM)  | 1,15                |
| 3   | PS+Cloisite 30 B-DEAS+(PS-AM) | 1,02                |

Dans les Figs. 4 et 5 sont présentées les diffractions des rayons X pour les nanocomposites obtenus avec du Cloisite 30 B modifié avec DEAS, respectif PEG 20000, avec et sans agent de compatibilisation. On observe à nouveau que l'agent de compatibilisation ne modifie pas l'espace interlamellaire, mais, avec son aide, on obtient des nanocomposites avec une structure lamellaire moins ordonnée (la valeur de la semi largeur  $\beta_{1/2}$  est augmentée de 30 ÷ 50% – Tableau 2), preuve d'une interaction entre l'agent de compatibilisation, la surface du silicate et la matrice polymère.

Dans les nanocomposites avec le Cloisite 30 B modifié avec le PEG, le copolymère styrène-alt-anhydride maléique est un agent de compatibilisation plus efficace que le copolymère greffé polystyrène-g-polyéthylèneglycol. De Fig. 5 on observe que, l'espace interlamellaire  $d_{001}$ , l'intensité et le semi largeur  $\beta_{1/2}$  (Tableau 3) des

pics des diffractions sont plus grandes, preuve d'une degré de dispersion plus élevée du silicate dans la matrice polymère.

De Tableau 4 on observe que les nanocomposites obtenus avec du silicate organophilisé et modifié présentent une stabilité thermique similaire, mais, les échantillons sont individualisés du point de vue résidu inorganique déterminé à 700 °C: quand existe une interaction forte entre le silicate organophilisé et modifié et la matrice polymère on obtient une valeur plus élevée pour le résidu inorganique.

L'efficacité de l'agent de compatibilisation est relevée également dans les nanocomposites obtenus avec du silicate modifié avec DEAS, respectif PEG, par des valeurs augmentés du résidu inorganique déterminé à 700 °C.

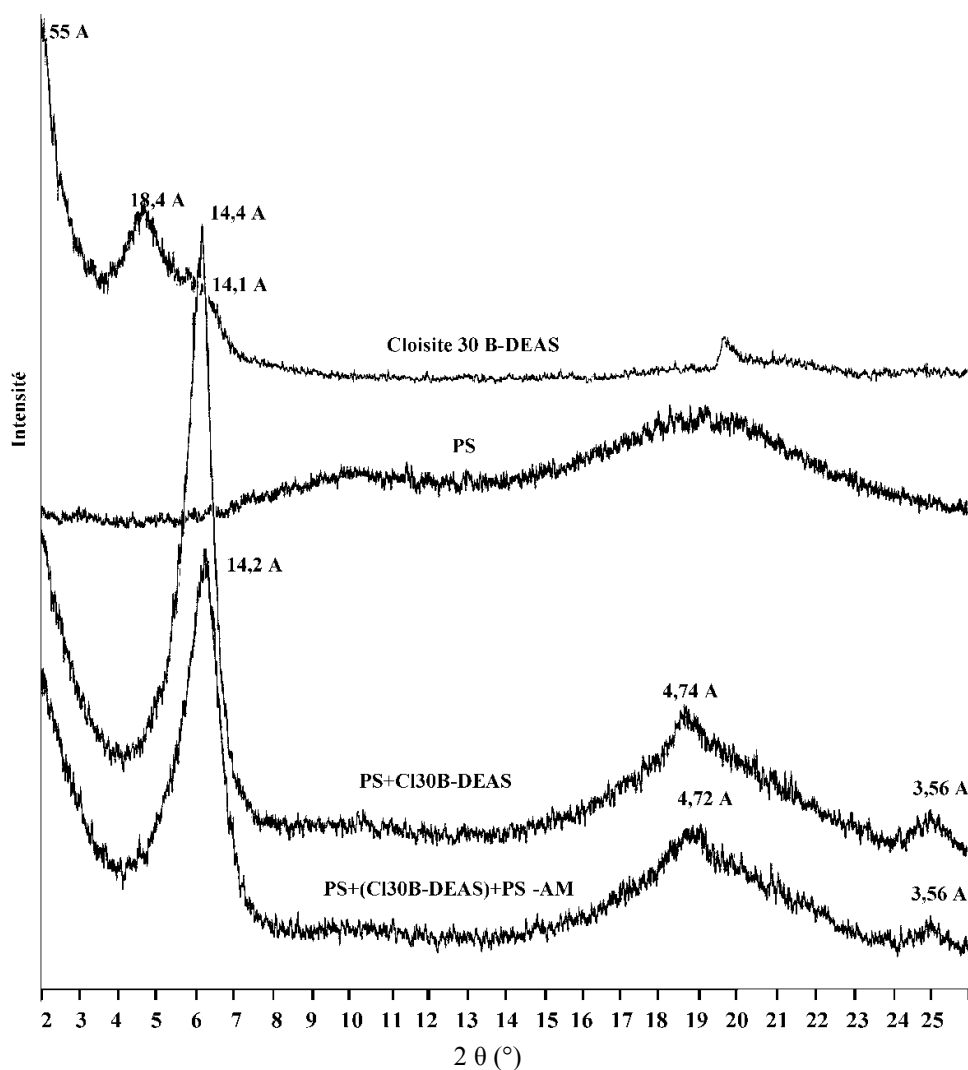


Fig. 4 – Les diffractions des rayons X pour les nanocomposites avec le Cloisite 30 B-DEAS.

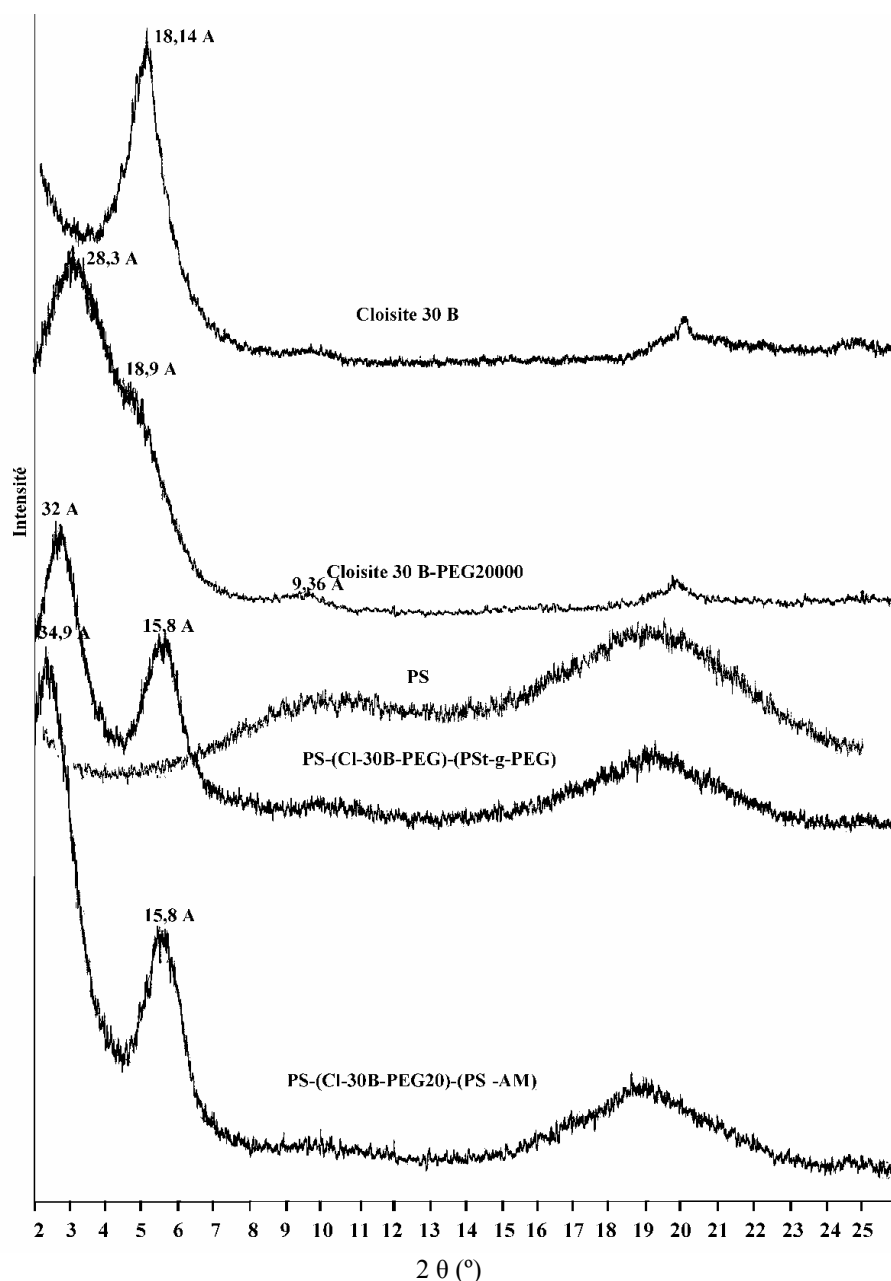


Fig. 5 – Les diffractions des rayons X pour les nanocomposites avec le Cloisite 30 B-PEG.

Tableau 3

La semi-largeur  $\beta_{1/2}$  obtenue pour les nanocomposites avec des silicates organophilisés et modifiés avec DEAS et PEG

| No. | L'échantillon                    | $\beta_{1/2}$ (°) |
|-----|----------------------------------|-------------------|
| 1   | PS+Cloisite 30 B-DEAS            | 0,77              |
| 2   | PS+Cloisite 30 B-DEAS+(PS-AM)    | 1,02              |
| 3   | PS+Cloisite 30 B-PEG+(PS-AM)     | 1,15              |
| 4   | PS+Cloisite 30 B-PEG+(PSt-g-PEG) | 1,08              |

Tableau 4

Les résultats TGA pour les nanocomposites avec des silicates organophilisés et modifiés

| No. | L'échantillon            | $T_{id}$ (°C) /<br>% pertes de masse | $T_{vd}$<br>(°C) | $R_{700}$<br>% |
|-----|--------------------------|--------------------------------------|------------------|----------------|
| 1   | PS+Cloisite 30 B         | 310/0,9                              | 441              | 2,2            |
| 2   | PS+Cloisite 30 B+(PS-AM) | 312/0,8                              | 443              | 5,2            |

(à suivre)

Tableau 4 (suite)

|   |                                 |         |     |     |
|---|---------------------------------|---------|-----|-----|
| 3 | PS+Cloisite 30 B-PEG+(PS-AM)    | 301/0,6 | 434 | 4,8 |
| 4 | PS+Cloisite 30 B-DEAS+(PS-AM)   | 306/1   | 437 | 3,4 |
| 5 | PS+Cloisite 30 B-DEAS           | 321/1   | 439 | 2,5 |
| 6 | PS+Cloisite 30 B-PEG+(PS-g-PEG) | 310/1   | 439 | 2,7 |

Note:

$T_{id}$ : la température initiale de décomposition;

$T_{vd}$ : la température à la vitesse maximale de décomposition;

$R_{700}$ : le résidu inorganique à 700 °C.

Les résultats obtenus sont soutenus également par la microscopie électronique en transmission: les nanocomposites obtenus avec du Cloisite 30 B modifié avec DEAS (Fig. 6), respectif PEG 20000 (Fig. 7) presents une structure lamellaire moins ordonnée par rapport au nanocomposites avec Cloisite 30 B (Fig. 8) dans lequel l'argile se présente sous la forme d'amas de tailles tres compacte, non homogène dispersé.



Fig. 6 – PS+Cloisite 30 B-DEAS+PS-AM.

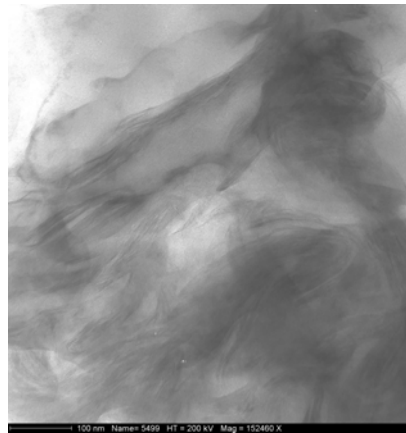


Fig. 7 – PS+Cloisite 30 B-PEG+PS-AM.



Fig. 8 – PS+Cloisite 30 B+PS-AM.

## CONCLUSIONS

L'exfoliation de l'organosilicate diminue l'interaction entre les chaînes d'alkyle-ammonium et la surface du silicate, donc augmente les possibilités d'interaction avec le polymère.

Les agents de compatibilisation favorisent la dispersion de l'organoargile dans la matrice de polystyrène suite à une adhésion améliorée du polystyrène à la surface du silicate.

**REMERCIEMENTS:** à Loïc Vidal, pour les coupes au microtome et les photos en TEM.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Z. Vuluga, H. Paven et D. Donescu, *Materiale Plastice*, **2002**, 39, 19-27.
2. Z. Vuluga, D. Donescu, C. Radovici, T. Hamaide, D. M. Vuluga, C. Novat, S. Serban et H. Paven, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timișoara)*, **2003**, 48, 156-161.
3. E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu et T. C. Chung, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3516-3523.
4. P. Reichert, H. Nitz, S. Klinke, R. Bransch, R. Thomann et R. Mulhaupt, *Macromol. Mater. Eng.*, **2000**, 275, 8-17.
5. L. A. Utracki et M.R. Kamall, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, **2002**, 27, 43-67.
6. Z. Vuluga, D. Donescu, C. Radovici, S. Serban et H. Paven, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, **2004**, 66.
7. P. C. LeBaron, Z. Wang et T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, **1999**, 15, 11-29.